



Université
de Toulouse

THESE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE

Délivré par l'Université de Toulouse III – Paul Sabatier

Discipline ou spécialité : Ingénierie et Physique des Plasmas de Décharge

Présentée et soutenue par **Djilali BENYOUCEF**

Le 10 Mai 2011

Titre :

MODELISATION PARTICULAIRE ET MULTIDIMENSIONNELLE DES DECHARGES HORS EQUILIBRE A BASSE PRESSION EXCITEES PAR CHAMPS ELECTROMAGNETIQUES

JURY

O. Eichwald	Professeur à l'Université de Toulouse, LAPLACE	Président
J. F. Loiseau	Professeur à l'Université de Pau et des pays de l'Adour	Rapporteur
A. Hennad	Professeur à l'Université d'Oran, Algérie	Rapporteur
N. Bonifaci	HDR Chargée de recherche au CNRS, Grenoble	Examineur
B. Belmadani	Professeur à l'Université de Chlef, Algérie	Co-Directeur de thèse
M. Yousfi	Directeur de recherche au CNRS, LAPLACE Toulouse	Directeur de thèse

Ecole doctorale : Génie Electrique, Electronique, Télécommunications

Unité de recherche : U.M.R-5213

Abstract:

The aim is to develop a particle model in the case of a multidimensional geometry to analyse the kinetic and energetic behaviours of the reactive plasma generated by low pressure RF discharges excited by electric field and confined by a crossed magnetic field. A better understanding of the properties of such plasmas as a function of operating parameters is essential for new nano-electronic applications using thin film deposition from cathode sputtering. The particle model is based on Monte Carlo simulation for the treatment of collisions including the optimization of the free path calculations and comparisons with the free time of flight calculations. The coupling of the kinetics of charged particles with the calculation of the space charge electric field has also been also optimized. The validation of the particle model was first performed from the coherent results obtained in Ar RF discharge and from comparisons with literature measurements of electron densities in Ar RF discharges. The model is then applied to a cylindrical configuration with plate parallel electrodes in asymmetrical geometry taking into account the self-bias voltage. In the case of Ar/O₂ mixtures, the ion-gas collision cross sections have been supplemented by calculations based on interaction potentials and validated from comparisons with measurements of transport coefficient as a function of reduced electric field. Then, the energetic and electrical properties of RF discharges at 13.56 MHz were analyzed according to the partial pressure of O₂ in Ar for pressures between 50 and 100 mTorr and also for various amplitudes of the crossed magnetic field from 0 to 50 Gauss. The confinement at the center of discharge and the increasing of the plasma density which is 10 times greater at 50 Gauss were clearly shown. The energy distribution of different ions near the cathode was also analyzed due to their specific roles in the sputtering process.

Keyword:

RF electrical discharge, low pressure reactive, electromagnetic field, particle model, Monte Carlo method, optimized free path, Ar/O₂ mixture,

Résumé

L'objectif est de développer un modèle particulier en géométrie multidimensionnelle pour l'étude énergétique et cinétique des plasmas froids réactifs formés dans les décharges excitées par un champ électrique RF et confinés par un champ magnétique croisé. Une meilleure compréhension des propriétés de ces plasmas en fonction des paramètres opératoires est indispensable aux nouvelles applications en nanoélectronique utilisant les dépôts de couches minces par pulvérisation cathodique. Le modèle est basé sur la méthode de Monte Carlo pour le traitement des collisions en optimisant notamment la technique de calcul du libre parcours. Le couplage de la cinétique des particules chargées avec le calcul du champ de charges d'espace a également fait l'objet d'optimisations spécifiques. La validation du modèle particulier a été d'abord effectuée par comparaison avec les mesures de densités électroniques de la littérature dans les décharges RF dans l'argon. Le modèle est appliqué à un réacteur cylindrique avec des électrodes planes et parallèles dans une configuration symétrique puis asymétrique en tenant compte de la tension d'auto-polarisation. Dans le cas du mélange Ar-O₂ étudié, les sections efficaces de collision notamment ion-gaz ont été complétées par des calculs basés sur les potentiels d'interaction et validées par des comparaisons avec des mesures de coefficient de transport en fonction du champ réduit. Ensuite, les propriétés énergétiques et électriques de la décharges RF à 13,56 MHz ont été analysées en fonction de la pression partielle de O₂ dans Ar pour des pressions du mélange entre 50 et 100 mTorr et surtout en fonction de l'amplitude du champ magnétique croisé allant de 0 à 50 Gauss. Le confinement au centre de la décharge et l'augmentation de la densité plasma qui est 10 fois plus grande à 50 Gauss ont été clairement montrés. Les distributions en énergie des différents ions à proximité de la cathode a également fait l'objet d'analyses spécifiques en raison de leurs rôles dans les processus de pulvérisation.

Mots clés :

Décharges électriques RF, plasmas réactifs basse pression, champ électromagnétique, Réacteur magnétron, Modèle particulier, Méthode de Monte Carlo, Libre parcours optimisé, Mélanges Ar/O₂,

Remerciements

Une thèse est rarement le travail d'une seule personne isolée. Elle résulte d'un environnement et d'un soutien fourni directement par un groupe de recherche et indirectement par diverses personnes. Maintenant que je les connais, je suis très heureux de remercier dans ce qui suit celles et ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à monsieur Mohammed Yousfi, qui m'a formé et accompagné tout au long de ces trois ans avec beaucoup de patience et de pédagogie. Je tiens à remercier aussi monsieur Bachir Belmadani pour les conseils judicieux qu'il a su m'apporter durant mes trois années de thèse. A mes deux directeurs de ma thèse, je voudrais leur adresser aussi de chaleureux remerciements pour la confiance qu'ils m'ont accordée mais aussi pour leur enthousiasme, leur joie de vivre et la manière unique avec laquelle ils ont su encadrer mon travail. Je les remercie enfin pour l'effort de correction lors de la rédaction du manuscrit.

J'adresse mes sincères remerciements aux autres membres du jury cités par ordre alphabétique N. Bonifaci, O. Eichwald, A. Hennad,, J.F. Loiseau. Je les remercie pour avoir examiné et/ou rapporté sur mon manuscrit et également pour l'intérêt qu'il porté à mon travail de recherche et la richesse de la discussion pendant la soutenance de cette thèse.

Un grand merci à tout le personnel technique et administratif du laboratoire de LAPLACE pour leur aide et leur cordialité. Je tiens tout particulièrement à exprimer mes remerciements aux membres du groupe PRHE et aussi le personnel de l'Université de Chlef en Algérie et spécialement le département d'électrotechnique.

Enfin, je souhaite remercier tous mes amis ainsi que ma famille en particulier mes parents, mes frères, mes sœurs et surtout ma femme pour sa patience et les sacrifices qu'elle a consentis pendant la préparation de la thèse.

Djilali Benyoucef, Toulouse, Mai 2011

Notations

- n_0^* : la densité des particules neutres excitées
 n_0 : la densité des particules neutres
 n_i^* : la densité des ions excités
 n_r : la densité des radicaux
 n_s : la densité des particules de type s
 τ_i : le taux d'ionisation
 τ_d : le taux de dissociation
 τ^* : le taux d'excitation
 f_s : fonction de distribution des particules de type s
 f_p : la fréquence du plasma
 ω_p : pulsation du plasma
 m_e : la masse d'électron
 m_s : la masse de la particule de type s
 μ_r : la masse réduite
 ϕ : Flux de particules
 k_B : constante du Boltzmann
 T : Température
 T_e : Température électronique
 T_{rf} : période du cycle radiofréquence
 t : temps
 i_c : courant de conduction
 i_D : courant de déplacement
 C_B : capacité de blocage
 λ_D : longueur de Debye
 λ_l : longueur de Landau
 λ_{vol} : le libre parcours
 λ_{min} : le libre parcours minimal
 ε : l'énergie de la particule
 ε_p : l'énergie de la particule projectile
 ε_c : l'énergie de la particule cible

α	: le premier coefficient de Townsend
γ	: le second coefficient de Townsend
α_B	: la polarisabilité électrique de l'atome
V_{dc}	: la tension d'auto polarisation
V_{rf}	: tension radiofréquence
E	: le champ électrique
B	: le champ magnétique
q	: la charge électrique
ω	: la pulsation
a	: l'accélération de la particule
m	: la masse de particule
m_p	: la masse de la particule projectile
m_c	: la masse de la particule cible
v	: la vitesse de la particule
v_p	: la vitesse de la particule projectile
v_c	: la vitesse de la particule cible
v_r	: la vitesse relative entre la particule projectile et la particule cible
P_{eff}	: la puissance effective couplée au plasma
ρ	: le bilan de la densité de charge des particules chargées
σ_i	: la section efficace de la collision de type i
σ_T	: la section efficace totale de collision
θ	: l'angle axial de vecteur vitesse dans le repère de laboratoire.
φ	: l'angle azimutal de vecteur vitesse dans le repère de laboratoire.
χ	: l'angle axial de vecteur vitesse dans le repère du centre de masse
ψ	: l'angle azimutal de vecteur vitesse dans le repère du centre de masse
η	: le facteur de perte d'énergie

Liste des Figures

Fig. I-1 : Classification du plasma en température électronique en densité (Shohet [Sh-1])	18
Fig. I-2 : Schéma électrique de la production d'une décharge	22
Fig. I-3 : Schéma de la caractéristique Courant-Tension de la décharge électrique (Meek [Me-1], Loeb [Lo-1], Druyvesteyn [Dr-1])	22
Fig. I-4 : Propriétés principales d'une décharge Luminescente (Delcroix [De-1])	25
Fig. I-5 Représentation d'une décharge Radiofréquence avec couplage capacitif	27
Fig. II-1 : b) Schéma simplifié d'un réacteur RF, et a) schéma électrique équivalent	40
Fig. II-2 : a) Source inductive planaire, b) source inductive cylindrique	41
Fig. II-3 : Schéma électrique équivalent d'une décharge RF	42
Fig. II-4 : Cellule élémentaire en forme de parallélépipède pour l'interpolation au point k d'un champ électrique aux bords de la cellule	45
Fig. II-5 : Interpolation du champ électrique pour une géométrie cylindrique	46
Fig. II-6 : Représentation du champ électrique calculé à l'étape 2 et l'étape 4	49
Fig. II-7 : Schéma du réacteur à simulé	50
Fig. II-8 : Schéma de discrétisation du domaine de simulation (n×m cellules)	51
Fig. II-9: Schéma montrant les densités de la charge nette dans les 4 cellules adjacentes au nœud (i,j).	52
Fig. II-10 : Sections efficaces de collision électron-Argon avec les collisions nulles	58
Fig. II-11 : Fréquence de collision électron-Argon neutre pour une pression de 1 Torr	61
Fig. II-12 : Représentation schématique de la vitesse relative avant et après la collision dans le référentiel du laboratoire	65
Fig. II-13 : Représentation simplifiée d'une collision élastique électron- Atome	67
Fig. II-14: Représentation simplifiée d'une collision de transfert de charge non-résonant	68
Fig. II-15 : Représentation simplifiée d'une collision d'excitation	69
Fig. II-16 : Représentation simplifiée de l'ionisation par impact électronique	70
Fig. II-17 : Représentation simplifiée de l'attachement direct.	70
Fig. II-18 : Représentation simplifiée détachement	71
Fig. II-19 : Schéma simple des processus possibles au niveau de la cible	73

Fig. II-20 : Comparaison entre les résultats calculés utilisant le temps de vol libre et le libre parcours pour le traitement des collisions	74
Fig. III.1 : Sections efficaces de collision subdivisées en deux intervalles d'énergies, intervalle 1 pour les énergies inférieurs ou égales à 3.5 eV et l'intervalle 2 pour les énergies supérieurs à 3.5 eV, σ_{m1} est la section efficace maximale correspond à l'intervalle 1, σ_{m2} la section efficace maximale correspond à l'intervalle 2.	81
Fig. III.2 : Coefficient d'ionisation réduit de l'argon en fonction du champ réduit	82
Fig. III.3 : Comparaison du coefficient d'ionisation réduit calculé aux mesures expérimentales.	82
Fig. III.4 : Mobilité des électrons en fonction du champ réduit.	83
Fig. III.5 : Vitesse de dérive des électrons en fonction du champ réduit	83
Fig. III-6 : Sections efficaces de transfert de charge en fonction de l'énergie de l'ion incident dans le référentiel du laboratoire.	85
Fig. III-7 : Section efficace de transfert de charge (Ar^+/Ar)	86
Fig. III-8 : Sections efficaces de collision élastique en fonction de l'énergie de l'ion incident dans le référentiel du laboratoire.	87
Fig. III-9 : Section efficace de collision élastique (Ar^+/Ar).	88
Fig. III.10 : Comparaison de la mobilité de l'ion (Ar^+) calculée aux mesures.	89
Fig. III.11 : Comparaison de la vitesse de dérive de l'ion (Ar^+) calculée aux mesures	90
Fig. III-12 : Variation temporelles de la densité des ions Ar^+ et électrons	91
Fig. III-13 : Variation spatio-temporelles de la densité des ions Ar^+	94
Fig. III-14 : Variation spatio-temporelles de la densité des électrons.	94
Fig. III-15 : Variation spatio-temporelles du champ électrique.	95
Fig. III-16 : Variation spatio-temporelles du potentiel plasma.	95
Fig. III-17 : Variation spatio-temporelles de l'énergie moyenne des électrons.	96
Fig. III-18 : Variation spatio-temporelles de l'énergie moyenne des ions (Ar^+).	96
Fig. III-19 : Contours de la densité électronique pour une pression de 50 mTorr	98
Fig. III-20 : Contours de la densité électronique pour une pression de 75 mTorr	99
Fig. III-21 : Contours de la densité électronique pour une pression de 50 mTorr.	99
Fig. III-22 : Champ électrique calculé au début de cycle RF	100

Fig. III-23 : Energie moyenne des ions (Ar^+) calculée au début de cycle RF	100
Fig. III-24 : Energie moyenne calculée des électrons au début du cycle RF	101
Fig. III-25 : Comparaison de la fonction de distribution d'énergies électronique (FDEE) calculée à la distribution Maxwellienne pour une pression de 50 mTorr	101
Fig. III-26 : Comparaison de la fonction de distribution d'énergies électronique (FDEE) calculée à la distribution Maxwellienne pour une pression de 75 mTorr	102
Fig. III-27 : Comparaison de la fonction de distribution d'énergies électronique (FDEE) calculée à la distribution Maxwellienne pour une pression de 100 mTorr	102
Fig. III-28 : Schéma simplifié du domaine à simuler.	103
Fig. III-29 : Variation spatiale du potentiel plasma à l'instant $t=0\%T$	105
Fig. III-30 : Variation spatiale de la densité électronique à l'instant $t=0\%T$.	105
Fig. III-31 : Variation spatiale de la densité ionique à l'instant $t=0\%T$	106
Fig. III-32 : Contours de la variation spatiale de la densité électronique à l'instant $t=0\%T$ pour une pression de 50 mTorr	107
Fig. III-33 : Contours de la variation spatiale de la densité électronique à l'instant $t=0\%T$ pour une pression de 100 mTorr	107
Fig. III-34 : Comparaison entre les résultats calculés et les' expérimentaux, en variant la pression	108
Fig. III-35 : Comparaison entre les résultats calculés et les résultats expérimentaux, en variant la tension radiofréquence	109
Fig. IV-1 : Sections efficaces de collision électron-Oxygène (molécule neutre)	115
Fig. IV-2 : Schématisation d'une collision binaire avec un potentiel d'interaction	118
Fig. IV-3 : Sections efficaces de collision de Ar^+ dans le mélange (Ar/O_2)	119
Fig. IV-4 : Sections efficaces de collision de l'ion O_2^+ dans le mélange (Ar/O_2)	120
Fig. IV-5 : Sections efficaces de collision de l'ion O^- dans le mélange (Ar/O_2).	121
Fig. IV-6 : Comparaison entre deux méthodes de calcul de la section efficace de détachement par impact électronique	123

Fig. IV-7 : Section efficace de recombinaison de l'ion O^- avec l'ion Ar^+ et l'ion O_2^+	124
Fig. IV-8 : Variation spatio-temporelle de la densité électronique	125
Fig. IV-9 : Variation spatio-temporelle de la densité des ions O_2^+	126
Fig. IV-10 : Variation spatio-temporelle de la densité des ions O^-	126
Fig. IV-11 : Variation spatio-temporelle de l'énergie moyenne des électrons.	127
Fig. IV-12 : Variation spatio-temporelle de l'énergie moyenne des ions O_2^+	128
Fig. IV-13 : Variation spatio-temporelle de l'énergie moyenne des ions O_2^+	128
Fig. IV-14 : Variation spatio-temporelle de champ électrique	129
Fig. IV-15 : Variation spatio-temporelle du potentiel plasma	130
Fig. IV-16 : Variation spatiale des densités des particules chargées pour (10% O_2 /90% Ar) à différents instants du cycle RF	131
Fig. IV.17. Variation spatiale de champ électrique pour (10% O_2 /90% Ar) à différents instants du cycle RF	131
Fig. IV-18 : Variation de la densité des particules chargées avec la concentration de O_2	133
Fig. IV-19 : Variation de l'énergie moyenne des électrons avec la concentration de O_2	135
Fig. IV-20 : Variation de l'énergie moyenne des ions au voisinage de la cathode	135
Fig. IV-21 : Variation de flux ionique au voisinage de la cathode	136
Fig. IV-22 : Variation de la densité du courant total dans la décharge	136
Fig. IV-23 : Variation de la densité de puissance dans le mélange Argon-Oxygène	137
Fig. IV-24 : Fonction de distribution des énergies électroniques dans le plasma	137
Fig. IV.25. Fonction de distribution des énergies ioniques au voisinage de la cathode	138
Fig. IV-26 : Direction de la force exercée sur une particule chargée dans un champ électrique et magnétique	140
Fig. IV-27 : Trajectoire d'un électron dans un champ électromagnétique [$E = (0, 10.\cos(2\pi t), 0)$ V/m, $B = (0, 0, 1)$ T, et $V_0 = (10^2, 10^2, 0)$ m/s et $r_0 = (0, 0, 0)$], $f = 13.56 \times 10^6$	140
Fig. IV-28 : Trajectoire d'un électron dans un champ électromagnétique [$E = (0, 0, 10 Z)$ V/m, $B = (0, 0, -0.2 Z)$ Tesla, et $V_0 = (10^6, 10^6, 10^4)$ m/s et $r_0 = (0, 0, 0)$].	141
Fig. IV-29 : Trajectoire d'un électron dans un champ électromagnétique [$E = (0, 0, -1000)$ V/m, $B = (1, 0, 0)$ Tesla, et $V_0 = (0, 0, 0)$ m/s et la position initiale $r_0 =$	

(0, 0, 0)]	141
Fig. IV-30 : Trajectoire d'un électron dans un champ électromagnétique [$E = (100, 100, 100)$ V/m, $B = (\sqrt{3}, \sqrt{3}, \sqrt{3})$ T, et $V_0 = (10^4, -10^4, 10^4)$ m/s et $r_0 = (0, 0, 0)$].	142
Fig. IV-31 : Variation spatiale des densités des particules chargées pour ($B=50$ G) à différents instants du cycle RF	144
Fig. IV-32 : Variation spatiale de champ électrique pour ($B=50$ G) à différents instants du cycle RF	144
Fig. IV.33. Variation de la densité des particules chargées au centre de la décharge en fonction du champ magnétique (Gauss)	145
Fig. IV.34. Variation du flux au voisinage de la cathode des ions Ar^+ en fonction du champ magnétique (Gauss)	145
Fig. IV.35. Fonction de distribution des énergies ioniques au voisinage de la cathode	146

Liste des Tableaux

Tab. IV-1 : Forme analytique du taux de réaction et la section efficace correspondante	122
--	-----

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I	
DECHARGES ELECTRIQUES ET PLASMAS REACTIFS	7
I.1 Introduction	9
I.2 Description des particules présentes dans un plasma réactif	9
I.2.1 Neutres stables	9
I.2.2 Electrons	9
I.2.3 Ions positifs et négatifs	10
I.2.4 Fragments moléculaires	10
I.2.5 Etats excités	10
I.3 Grandeurs caractéristiques du plasma	12
I.3.1 Densités des espèces	12
I.3.2 Taux d'ionisation, de dissociation, d'excitation	12
I.3.3 Fonction de distribution	13
I.3.4 Potentiel plasma	16
I.3.5 Fréquence plasma	16
I.3.6 Longueur de Debye	17
I.3.7 Longueur de Landau	17
I.3.8 Classification des plasmas	18
I.4 Description des réactions dans un plasma réactif	19
I.4.1 Réactions primaires	19
I.4.2 Réactions secondaires	20
I.4.3 Réactions avec la parois	21
I.5 Les caractéristiques courant – tension d'une décharge électrique	21
I.5.1 décharge Townsend et claquage	23
I.5.2 Décharge Luminescente	24
I.6 Propriétés principales d'une décharge Luminescente	24
I.7 Les Décharges Radiofréquences	26

I.7.1 Les gaines et le plasma	28
I.7.2 Le potentiel d'auto polarisation	28
I.8 Modélisations des plasmas de décharge électrique	29
I.8.1 Modèle Cinétique	30
I.8.2 Modèle particulaire	30
I.8.3 Modèle fluide	31
I.8.4 Modèle hybride	32
I.9 Conclusion	33
 CHAPITRE II	
MODELE PARTICULAIRE : CALCUL DES TRAJECTOIRES, DU CHAMP ET TRAITEMENT DE COLLISIONS	35
II.1 Introduction	37
II.2 Paramètres des décharges radiofréquences	38
II.2.1 Décharge radiofréquence capacitive	38
II.2.2 Décharge radiofréquence inductive	41
II.2.3 Circuit d'adaptation de l'impédance	42
II.3 Mouvements des particules chargées dans un champ électrique	43
II.3.1 Calcul du champ électrique s'exerçant sur les pseudo-particules	44
II.3.2 Résolution de l'équation de Poisson	47
II.3.2.1 Modèle unidimensionnel (décharge symétrique)	48
II.3.2.1.1 Algorithme de calcul du champ électrique	48
II.3.2.2 Modèle multidimensionnel (décharge asymétrique)	50
II.3.2.2.1 Conditions aux limites	53
II.3.2.2.2 Calcul du champ électrique	53
II.4 Traitement des collisions	54
II.4.1 Nombres aléatoire	55
II.4.2 Calcul des probabilités des collisions	56
II.4.2.1 Méthode du libre parcours	57
II.4.2.2 Méthode de Temps de vol libre	60

II.4.3 Vitesse des particules cible et projectile	62
II.4.3.1 Vitesse de particule cible	62
II.4.3.2 Vitesse de particule projectile après la collision	64
II.4.4 Processus collisionnels considérés	66
II.4.4.1 Collision élastique	66
II.4.4.2 Collision de transfert de charge	67
II.4.4.3 Collision inélastique conservative	68
II.4.4.4 Collision d'ionisation	69
II.4.4.5 Attachement électronique	70
II.4.4.6 Collision de détachement	71
II.4.4.7 Collision de recombinaison	71
II.4.5 Incidence des ions sur les parois	72
II.5 Comparaison avec la méthode du temps de vol libre et le libre parcours moyen	73
II.6 Conclusion	74
 CHAPITRE III	
SIMULATION DES DECHARGES RADIOFREQUENCE DANS	
L'ARGON : VALIDATION EXPERIMENTALE ET ETUDE	
PARAMETRIQUE	77
III.1 Introduction	79
III.2 Données de Base des particules chargées dans l'argon	80
III.2.1 Sections efficaces de collision électron-argon	80
III.2.2 Paramètres de transport et validation des sections efficaces électron-neutre	81
III.2.3 Sections efficaces de collision ion-neutre	84
III.2.3.1 Transfert de charge	84
III.2.3.2 Collision élastique	86
III.2.4 Validation des sections efficaces ion-neutre via les coefficients de transport	89
III.3 Résultats pour une décharge radiofréquence symétrique	90

III.3.1 Critère de convergence des résultats	90
III.3.2 Caractéristiques électriques de la décharge RF dans l'argon	92
III.3.3 effet de la pression	97
III.4 Résultats dans le cas d'une décharge radiofréquence asymétrique	103
III.4.1 Caractéristiques électrodynamiques	104
III.3.3 effet de la pression	106
III.5 Comparaison avec les résultats expérimentaux	108
III.6 Conclusion	109
CHAPITRE IV	
DECHARGE RADIOFREQUENCE DANS LE MELANGE Ar/O ₂ :	
INFLUENCE DU CHAMP MAGNETIQUE ET DE LA PRESSION	111
IV.1 Introduction	113
IV.2 Données de Base dans le mélange Argon-Oxygène	114
IV.2.1 Sections efficaces de collision électron-neutre	114
IV.2.1 Sections efficaces de collision ion-neutre	115
IV.2.1.2 Sections efficaces de l'ion Ar ⁺ dans le mélange Ar/O ₂	118
IV.2.1.1 Sections efficaces de l'ion O ₂ ⁺ dans le mélange Ar/O ₂	119
IV.2.1.3 Sections efficaces de l'ion O ⁻ dans le mélange Ar/O ₂	120
IV.2.1.4 sections efficaces des réactions particule chargée – particule chargée	121
IV.3 Résultats dans le mélange Ar/O ₂ sans champ magnétique	124
IV.3.1 Résultats dans l'oxygène pur	124
IV.3.2 Influence de la pression partielle de O ₂ dans le mélange Ar/O ₂	130
IV.4 Résultats dans le mélange Ar/O ₂ avec champ magnétique	138
IV.4.1 Mouvement d'une particule chargée dans un champ électromagnétique	138
IV.4.2 Caractéristiques de la décharge dans le mélange Ar/O ₂ pour champ	

électrique et magnétique croisés	142
IV.5 Conclusion	146
CONCLUSION GENERALE	149
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	155

INTRODUCTION GENERALE

Les plasmas froids réactifs à basse pression ont de nombreuses applications industrielles. On peut citer le dépôt de couches minces pour la micro-électronique (processeurs à haute densité d'intégration, capteur,...) [CH-2], la gravure des cristaux photoniques pour l'optoélectronique [Ng-1], les lampes à décharge pour l'éclairage [Bu-1], les écrans à plasma pour l'affichage à grande échelle [Sz-1], les moteurs à propulsion ionique pour le spatial [Lu-2], etc.

Beaucoup de travaux théoriques et expérimentaux sont menés pour étudier, caractériser et analyser ces plasmas froids réactifs dans le but d'améliorer et d'optimiser les procédés qui les utilisent. Pour les applications micro et nanoélectronique, la densité électronique dans les réacteurs plasmas à faible pression est d'environ de 10^8 cm^{-3} à 10^{12} cm^{-3} , le degré d'ionisation est d'environ de 10^{-6} à 10^{-3} , correspondant à des gaz faiblement ou partiellement ionisés lorsque la pression est comprise entre quelques Torr à quelques mTorr. Pour former et maintenir ces décharges, une source électrique est appliquée à une composition gazeuse incluant un gaz tampon et gaz donneur d'oxygène pour produire notamment l'ionisation du gaz tampon. Le champ électrique agit directement sur les particules chargées (les électrons et les ions) où l'énergie injectée est transférée principalement aux électrons, qui participent à la formation d'espèces actives par processus d'ionisation, d'attachement, de recombinaison mais aussi d'excitation et de dissociation du gaz. Par conséquent, les propriétés de base du plasma sont totalement contrôlées par la dynamique des particules chargées. A noter que les sources électriques appliquées peuvent être continues, mais en raison de l'utilisation de substrats isolants pour collecter les dépôts et de céramiques comme cible à pulvériser, les sources électriques sont périodiques généralement de type radiofréquence (RF) de 100 kHz à 100 MHz de fréquence.

Dans le cas des applications capteurs nécessitant le dépôt de vapeur obtenue par pulvérisation de cible en céramique, le contrôle du flux ionique et de son énergie est absolument indispensable pour l'optimisation du procédé. Dans ce cas, en raison de la faible pression utilisée dans le réacteur plasma (seulement quelques mTorr), la densité du plasma, le flux de bombardement ionique et l'énergie d'impact sur la cible doivent être augmentés par ajout d'un champ magnétique perpendiculaire à l'axe de décharge. Pour un tel contrôle, l'outil

de modélisation est un complément absolument indispensable à l'analyse expérimentale pour optimiser et prédire les propriétés physico-chimique du plasma froid réactif étudié.

L'objectif principal de cette thèse est de développer un modèle particulaire auto-cohérent d'une décharge RF hors équilibre à basse pression adaptée aux applications de dépôts de films minces obtenus par pulvérisation cathodique pour la nanoélectronique et nécessitant l'utilisation d'un champ magnétique croisé avec le champ électrique RF (c'est-à-dire perpendiculaire au champ électrique RF). Le modèle particulaire est basé sur une méthode de type Monte Carlo optimisée pour le traitement des collisions électron-gaz et ions-gaz. Ce type de modèle particulaire nous permet d'éviter les approximations des modèles fluides (notamment approximation du champ ou de l'énergie locale) qui sont inappropriées à basse pression en raison du fort déséquilibre spatio-temporel entre l'action du champ et les processus de collisions. Avec notre modèle particulaire, il est donc possible d'étudier plus rigoureusement les phénomènes et les processus électrique, énergétique et cinétique du plasma réactif à l'échelle du libre parcours des interactions entre les particules chargées et le gaz.

Le contenu de cette thèse est réparti en quatre chapitres sont organisés de la manière suivante :

Dans le premier chapitre qui suit cette introduction générale, on fait quelques rappels sur les décharges luminescentes, notamment les décharges radiofréquences, qui sont largement utilisées dans la génération des plasmas réactifs utilisés en micro et nanoélectronique. On donne aussi, quelques définitions des différentes grandeurs caractéristiques qui décrivent l'état interne du plasma et à la fin de ce chapitre on donne un aperçu bibliographique sur les différents modèles habituellement utilisés pour décrire le comportement électrique, énergétique et physico-chimique du plasma froid réactif généré par ces décharges basse pression.

Dans le deuxième chapitre, on exposera quelques rappels sur la méthode Monte Carlo en décrivant notamment le principe de la génération de nombres aléatoires suivi du calcul des trajectoires et du traitement des collisions. On décrit également le modèle particulaire auto

cohérent couplant le traitement des collisions et le calcul du champ par résolution de l'équation de Poisson. Ce modèle est basé sur l'estimation de libre parcours pour le traitement des collisions aussi bien dans le cas d'un gaz pur que dans le cas d'un mélange de gaz. Des comparaisons d'efficacité seront effectuées entre l'utilisation la méthode de Monte Carlo basée sur l'estimation du libre parcours et celle basée le temps de vol libre. On décrira également l'équation du mouvement des particules chargées sous l'action du champ électrique ainsi que le couplage avec l'équation de Poisson et la méthode de résolution numérique utilisée.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des caractéristiques électriques et énergétiques d'une décharge radiofréquence à basse pression dans l'argon (variation spatio-temporelle du champ électrique et du potentiel, variation spatio-temporelle des densités : électroniques et ioniques, l'énergie moyenne de chaque espèce, et aussi des fonctions de distribution, etc.). En raison de la complexité du modèle particulière, des validations sont absolument nécessaires. C'est la raison pour laquelle on a choisi des conditions de simulation correspondant à des travaux expérimentaux de la littérature dans les décharges RF dans l'Argon. L'argon a été également choisi parce c'est le gaz tampon dans les mélanges O_2/Ar utilisé entre autres dans les réacteurs magnétron de pulvérisation cathodique pour faire des dépôts de nano-films. Dans ce chapitre, les sections efficaces de collision électron-gaz et ion-gaz sont d'abord décrites et vérifiées. C'est suivi par une comparaison entre les résultats de calculs obtenus par le modèle développé et les résultats expérimentaux de la littérature. On finit ce chapitre par une analyse de l'influence de certains paramètres opératoires comme la pression sur les caractéristiques électrodynamiques de la décharge RF.

Le quatrième chapitre de cette thèse est consacré à l'étude d'une décharge radiofréquence dans un mélange argon-oxygène en l'absence puis présence d'un champ magnétique croisé utilisé comme c'est déjà souligné dans les réacteurs de dépôts de films par pulvérisation cathodique d'une cible de céramique due au bombardement ionique. A l'aide notamment du modèle particulière validé expérimentalement, le rôle du champ magnétique qu'il faut quantifier et optimiser en fonction des paramètres opératoires du réacteur plasma (pression, composition gazeuse, dimension du réacteur, etc.) est de confiner le plasma et d'augmenter le

flux et l'énergie des ions. Ce dernier chapitre commence par la collecte des sections efficaces électron-gaz et ion-gaz et aussi par la détermination de certaines sections efficaces ion-gaz non disponibles dans la littérature dans le cas du mélange Ar/O₂. Ensuite, on rappelle l'écriture des trajectoires des particules chargées en présence des champs électrique et magnétique. Puis, on analyse d'abord l'effet de la pression partielle de l'oxygène sur les caractéristiques électrodynamiques et énergétiques (fonction de distribution, énergie et densités des particules chargées, champ de charge d'espace, flux de particules, densités de courant électrique, etc.) de la décharge radiofréquence dans le mélange Argon/Oxygène en commençant par le cas d'une décharge dans l'oxygène pur. L'effet du champ magnétique sur les caractéristiques électriques et énergétiques de la décharge pour un mélange est ensuite finement analysé dans le cas d'un mélange typique incluant 90% du gaz tampon (Ar) et 10% du gaz donneur d'oxygène (O₂).

CHAPITRE : I

DECHARGES ELECTRIQUES ET PLASMAS REACTIFS

I.1 Introduction

Le plasma est un gaz complètement ou partiellement ionisé mais électriquement neutre. Les plasmas qui nous intéressent dans lesquels se produisent des réactions chimiques sont des plasmas froids réactifs hors équilibre produisant des espèces actives variées (particules chargées, radicaux, espèces excitées, photons, ...) dont les propriétés sont exploitées dans de nombreuses applications (affichage, processeurs à haute densité d'intégration utilisés pour les mémoires et les processeurs des ordinateurs, dépollution, biomédical, etc.). Dans ce chapitre on va commencer par un aperçu sur les différentes particules constituant les plasmas réactifs froids réactifs hors équilibre thermiques et chimiques. Ensuite, on va définir les différentes grandeurs caractéristiques qui décrivent l'état interne du plasma. Puis on donne quelques définitions sur les décharges luminescentes, notamment les décharges radiofréquences, qui sont largement utilisées dans la génération des plasmas réactifs utilisés en micro-électronique pour le dépôt des nano-films. On finit ce chapitre par une description générale de différents modèles largement utilisés en complément des mesures pour caractériser le comportement électrique, physique et chimique de décharges électriques.

I.2 Description des particules présentes dans un plasma réactif

I.2.1 Neutres stables

Ils se définissent comme les atomes ou molécules qui ne se dissocient pas spontanément, ne réagissent ni avec eux-mêmes, ni avec d'autres neutres stables, ni avec les parois. Il convient de distinguer entre les neutres stables condensables (atomes de métal dans une métallisation par pulvérisation, molécules diverses sur des parois fortement refroidies) et les neutres stables gazeux ne sont détruits que par collisions avec une particule porteuse d'énergie. Généralement, les neutres stables gazeux sont très largement majoritaires par rapport aux autres espèces dans les plasmas réactifs à basse pression qui nous intéressent.

I.2.2 Electrons

Les électrons libres représentent le véritable moteur des décharges électriques. Du fait de leur masse relative très faible, ils se déplacent beaucoup plus vite que les autres espèces

et sont par conséquent les premiers à emmagasiner l'énergie du champ électrique qui leur permettra ensuite d'exciter, de dissocier et d'ioniser le milieu gazeux. Les électrons répondent en fait aux perturbations électromagnétiques sur des échelles de temps 100 à 1000 fois plus courtes que les ions. C'est aussi les électrons qui, du fait de leur grande mobilité, sont les premiers responsables de la conductivité électrique des plasmas.

I.2.3 Ions positifs et négatifs

A l'inverse des électrons qui sont tous identiques, la nature des espèces ioniques dans une décharge hors équilibre peut être très variées. Dans les décharges électriques qui nous intéressent, les ions généralement formés par ionisation sont mono-chargés mais peuvent être mono ou polyatomiques. Par exemple, dans le cas d'une décharge dans un mélange Argon-Hydrogène, les différents ions présents dans la décharge sont Ar^+ , H_3^+ mais on trouve aussi l'ion ArH^+ [Ne-2]. En présence de gaz électronégatifs (Halogènes, oxygène, oxydes d'azote, etc...), on trouve aussi des ions négatifs. Ces ions se forment généralement par attachement, dissociatif ou non, d'un électron libre sur une molécule électronégative.

I.2.4 Fragments moléculaires

Notre plasma réactif peut contenir un grand nombre de produits de dissociation lesquels, au bout d'un temps assez court, réagiront soit avec une autre molécule, soit avec la paroi. Il peut s'agir soit d'atomes simples (H, N, O, etc.), soit édifices moléculaires plus complexes parmi lesquels les radicaux de la chimie traditionnelle (CH_3 , CH_2 , CH , OH , O_3 , etc...).

Le terme radical désigne un fragment moléculaire dont le nombre d'électrons périphérique est impair, (par exemple NO , CH_3 , OH , etc...) avec des liaisons pendantes qui le rendent très réactifs lors des collisions avec d'autres espèces.

I.2.5 Etats excités

Lors de l'impact de particules énergétiques avec les atomes et les molécules du milieu gazeux peuvent se retrouver dans état excité, énergétiquement supérieur au niveau fondamental. L'énergie interne peut être stockée de différentes manières :

- **Energie de rotation :**

Les espèces moléculaires peuvent acquérir une énergie de rotation. Cette énergie est quantifiée, le saut d'énergie entre niveau est faible, de l'ordre de 0.01 eV.

- **Energie de vibration :**

Ce type d'excitation correspond à une déformation périodique de la structure moléculaire. On peut, d'une manière simpliste distinguer entre la vibration d'élongation d'une liaison chimique et les vibrations de torsion angulaire de deux liaisons. Là encore la molécule ne peut passer d'un état d'énergie à un autre état que par un saut quantique. L'ordre de grandeur de ces sauts d'énergie est de 0.1 eV.

- **Energie électronique :**

Un atome ou une molécule peut voir, à la suite d'une excitation, un de ses électrons placés sur une orbitale plus énergétique. L'espèce est alors excitée électroniquement et aussi les niveaux d'énergie électroniques sont quantifiés. L'énergie de ces niveaux est de plusieurs électronvolts.

Une espèce excitée électroniquement peut aller d'un niveau inférieur à un autre supérieur absorbant de l'énergie. Dans le cas inverse, le passage du niveau supérieur au niveau inférieur optiquement permis est une désexcitation qui permet l'émission d'un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux. L'espèce excitée peut être :

- dans un état radiatif qui disparaît par émission spontanée en quelques centaines de nanosecondes
- ou bien dans un état excité métastable ayant une durée de vie beaucoup plus longue et généralement disparaît par des collisions qui souvent jouent un rôle important dans l'entretien de la décharge comme par exemple l'ionisation par étape ou l'ionisation Penning ou l'excitation des niveaux de Rydberg, etc.

- **Photons :**

Les photons sont le plus souvent émis par dé-excitation des états électroniques, ils sont donc d'énergies ou des spectres de raies bien définies. Nos décharges électriques peuvent émettre des photons dans une large bande spectrale allant de l'UV jusqu'au visible voire l'infra-rouge. Ces spectres, caractéristiques des espèces émissives sont donc porteurs d'information sur la composition du plasma et sont utilisés pour caractériser le plasma par exemple par spectroscopie d'émission. La quantité de photons émise par le plasma peut représenter une part notable de l'énergie dissipée dans la décharge. Les photons peuvent aussi avoir une influence sur la chimie de la décharge par irradiation des gaz ou des surfaces pour des applications de photochimie ou de photobiologie ou de photo-catalyse. Ceci est particulièrement vrai pour la composante VUV.

I.3 Grandeurs caractéristiques du plasma

I.3.1 Densités des espèces

La densité d'une espèce donnée représente le nombre de particules contenues en moyenne par unité de volume autour d'un point donné de l'espace et à un instant donné. Les densités sont souvent exprimées par cm^{-3} ou m^{-3} . Pour notre plasma réactif, les densités à déterminer sont la densité électronique n_e , la densité des ions positifs n_i^+ , la densité des ions négatifs n_i^- , la densité des neutres n_0 et la densité des radicaux n_r ou de tel ou tel état excité n_o^* , n_r^* ou n_i^* .

I.3.2 Taux d'ionisation, de dissociation, d'excitation

Le degré d'ionisation du plasma est directement donné par le rapport τ_i qui est le taux d'ionisation défini par : $\tau_i = n_i / (n_i + n_r + n_0)$. C'est le rapport de la densité des ions à la densité totale (densité des neutres + densité des radicaux + densité des ions).

Le taux de dissociation τ_d est défini comme le rapport de la densité des fragments (radicaux) à la somme de la densité des radicaux et la densité des neutres $\tau_d = n_r / (n_r + n_0)$.

Enfin, le taux d'excitation est défini comme le rapport de la densité des particules excitées à la somme de la densité des particules excitées et la densité des neutres $\tau^* = n^* / (n^* + n_0)$.

Dans nos plasmas réactifs qui sont des milieux faiblement ionisés ou partiellement ionisés dans certains cas, le taux d'ionisation ainsi que les taux de dissociation et d'excitation restent naturellement très inférieurs à 1, généralement de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-4} .

I.3.3 Fonction de distribution

Pour une description fine d'un plasma au voisinage d'un point donné à un instant donné, la connaissance des densités est insuffisante, il faut aussi décrire l'état énergétique des particules, en particulier leur distribution en vitesse. Pour cela on définit la fonction de distribution de l'espèce s par la fonction $f_s(r, v, t)$. En fait, on peut associer une fonction de distribution à chaque espèce présente dans le plasma et la connaissance de la fonction de distribution de chaque espèce permet de caractériser totalement le plasma étudiée.

La fonction de distribution donne le nombre moyen de particules de type s et de masse m_s qui, se trouvent dans un volume élémentaire dr^3 autour d'un point r dont les extrémités du vecteur vitesse se trouvent dans un volume de l'espace des vitesses dv^3 autour du point v , et à l'instant t .

A l'équilibre thermodynamique, la fonction de distribution de vitesse est maxwellienne :

$$f_s(r, v, t) = n_s(r, t) \left(\frac{m_s}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{m_s v^2}{2 k_B T} \right) \quad (I-1)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température et $n_s(r, t)$ la densité de la particule de type s autour du point r et à l'instant t .

La fonction de distribution maxwellienne en énergie qui correspond au nombre de particules dont leurs énergies sont comprises entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$ s'écrit :

$$f_s(r, \varepsilon, t) = n_s(r, t) \frac{2}{k_B T} \left(\frac{\varepsilon}{\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{\varepsilon}{k_B T} \right) \quad (\text{I-2})$$

Dans nos plasmas froids hors équilibre thermique et chimique, la fonction de distribution n'est malheureusement pas maxwellllienne. Elle sera calculée à l'aide de la résolution de l'équation de Boltzmann directement ou par simulation Monte Carlo. Le calcul de cette fonction de distribution et des grandeurs associées fera l'objet de ce travail dans les chapitres suivant en se basant sur le modèle particulière permettant la simulation des particules chargées sous l'action de champs électromagnétiques.

Une fois connue cette fonction de distribution on peut facilement calculer :

- La densité

$$n_s = \iiint f_s d v^3 = \int_0^\infty 4 \cdot \pi \cdot v^2 \cdot f_s d v \quad (\text{I-3})$$

- La vitesse moyenne

$$\bar{v} = \frac{1}{n_s} \iiint v f_s d v^3 = \frac{1}{n_s} \int_0^\infty 4 \cdot \pi f_s v^3 d v = \left(\frac{8 k_B T}{\pi m_s} \right)^{1/2} \quad (\text{I-4})$$

La valeur de $(8k_B T / \pi m_s)^{1/2}$ n'est vraie que dans le cas d'une maxwellienne

- La vitesse la plus probable : Calculons la vitesse pour laquelle $4\pi v^2 f_s(r, v, t)$ est maximum. Celui-ci se trouve à la valeur de la vitesse pour laquelle la dérivée par rapport à la vitesse est nulle

$$v_{pp} = \frac{d}{d v} \left[4 \pi v^2 f_s(r, v, t) \right] = \left(\frac{2 k_B T}{m_s} \right)^{1/2} \quad (\text{I-5})$$

La valeur de $(2k_B T / m_s)^{1/2}$ n'est vraie que dans le cas d'une maxwellienne

- La vitesse quadratique moyenne (Root Mean Square)

$$V_{\text{RMS}} = \frac{1}{n_s} \sqrt{\iiint v^2 f_s dv^3} = \frac{1}{n_s} \sqrt{\int_0^\infty 4\pi v^4 f_s dv} = \left(\frac{3k_B T}{m} \right)^{1/2} \quad (\text{I-6})$$

La valeur de $(3k_B T/m_s)^{1/2}$ n'est vraie que dans le cas d'une maxwellienne

- L'énergie cinétique moyenne est donnée par :

$$\begin{aligned} \varepsilon_c &= \frac{1}{n_s} \frac{1}{2} m_s \iiint f_s (v - \bar{v})^2 dv^3 \\ &= \frac{1}{n_s} \frac{1}{2} m_s \int_0^\infty 4\pi v^2 f_s (v - \bar{v})^2 dv = \frac{3}{2} k_B T \end{aligned} \quad (\text{I-7})$$

La valeur de $3k_B T/2$ n'est vraie que dans le cas d'une maxwellienne

- L'énergie la plus probable :

Comme pour la vitesse, l'énergie la plus probable est calculée en prenant la dérivée mais ici comme on veut obtenir l'énergie, on utilise les expressions écrites en termes de l'énergie.

$$\varepsilon_{\text{pp}} = \frac{d}{d\varepsilon} \left[\left(\frac{4\varepsilon}{\pi (k_B T)^3} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \right] = \frac{1}{2} k_B T \quad (\text{I-8})$$

Cette relation est vérifiée dans le cas d'une maxwellienne

- Le flux par unité de surface de particule traversant un élément de plan dans le même sens que sa normale u

$$\phi = \iiint_{\vec{u} \cdot \vec{v} > 0} f_s \vec{v} \cdot \vec{u} dv^3 \quad (\text{I-9})$$

- Le Taux de réaction en $(\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$ entre deux particules (particules de type s et particules de type u).

$$\begin{aligned}
R_{su} &= \iiint \iiint v_r \cdot \sigma(v_r) \cdot f_s \cdot f_u \cdot dv_u^3 \cdot dv_s^3 \\
&= n_s \cdot n_u \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty v_r^3 \cdot \sigma(v_r) \cdot \exp\left(-\frac{\mu v_r^2}{2 k_B T}\right) \cdot dv_r
\end{aligned} \tag{I-10}$$

où v_r et μ sont respectivement la vitesse relative et la masse réduite. Le dernier terme n'est vérifié que dans le cas d'une maxwellienne.

- La constante de réaction en $(\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$ est :

$$k_{su} = \langle \sigma(v) \cdot v \rangle = \frac{R_{su}}{n_s \cdot n_u} \tag{I-11}$$

Le terme entre crochet (\langle et \rangle) signifie qu'on fait une moyenne par rapport à la fonction de distribution.

- La fréquence de réaction en (s^{-1}) pour une particule de type s est :

$$v_{su} = n_s \langle \sigma(v) \cdot v \rangle = n_s \cdot k_{su} \tag{I-12}$$

I.3.4 Potentiel plasma

Le potentiel électrostatique moyen dans le plasma est bien défini, il est à peu près constant dans le volume du plasma dans le cas d'une géométrie plan-plan. On peut le définir à partir de l'énergie nécessaire pour transporter une particule chargée depuis le plasma jusqu'à l'endroit où le potentiel est nul. D'une manière générale le potentiel plasma est supérieur par rapport aux parois qui l'entourent.

I.3.5 Fréquence plasma

Si un volume élémentaire du plasma est écarté de sa neutralité électrique locale (par exemple déplacement des électrons d'un volume élémentaire à un autre), ce volume élémentaire revient à son neutralité en oscillant au voisinage de la fréquence plasma.

$$f_p = \frac{\omega_p}{2\pi} \tag{I-13}$$

Avec $\omega_p^2 = \frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}$ où e : charge élémentaire, m_e : la masse de l'électron, n_e : densité

d'électrons et ϵ_0 : la permittivité du vide.

I.3.6 Longueur de Debye

La longueur de Debye est la distance parcourue par un électron thermique pendant un cycle de la pulsation plasma:

$$\lambda_D = \frac{v_e}{\sqrt{2}\omega_p} \quad (\text{I-14})$$

où v_e est la vitesse de l'électron. Il peut être aussi donné par la formule suivante :

$$\lambda_D^2 = \frac{\epsilon_0 k_B T_e}{e^2 n_e} \text{ où } k_B \text{ est la constante de Boltzmann et } T_e \text{ la température électronique.}$$

La longueur de Debye donne l'échelle des distances typiques sur les lesquelles une perturbation électrostatique s'étend dans un plasma avant d'être écrantée par la réponse des charges du plasma. En particulier, du fait de son interaction avec les autres charges, une particule chargées voit son potentiel coulombien moyen à une distance r devenir

$$V(r) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r} \exp\left(-\frac{r}{\lambda_D}\right) \quad (\text{I-15})$$

Le potentiel $V(r)$ est écranté sur une distance de l'ordre de λ_D , et de même les épaisseurs des gaines sont quelques fois de l'ordre de la longueur de Debye.

I.3.7 Longueur de Landau

On appelle longueur de Landau la distance pour laquelle l'énergie potentielle d'interaction entre deux électrons est égale à leur énergie cinétique d'agitation thermique. Cette distance est donc telle que

$$\lambda_L = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 k_B T_e} \quad (\text{I-16})$$

I.3.8 Classification des plasmas

La théorie des plasmas s'applique à des milieux gazeux dont les densités peuvent varier d'environ 10^6 cm^{-3} à 10^{25} cm^{-3} . De même les températures peuvent varier de 10^{-2} à 10^4 eV, quand on va des décharges froides aux plasmas de fusion. Les ordres de grandeurs de différents paramètres du plasma sont donnés dans la figure I-1. On retiendra surtout que dans les plasmas de décharges appliquées au traitement de surface (pulvérisation, gravure, déposition) la densité varie de 10^8 à 10^{12} cm^{-3} (typiquement 10^{10} cm^{-3}) et la température électronique peut varier de 0.1 à 10 eV (typiquement 1 eV). Ces plasmas sont classés comme cinétiques classiques, ils sont caractérisés par la double inégalité forte $\lambda_L \ll d_e \ll \lambda_D$ (d_e est la distance inter-particulaire). L'inégalité $\lambda_L \ll d_e$ indique que les effets de corrélation sont négligeables et $d_e \ll \lambda_L$ signifie qu'il y a un grand nombre d'électrons dans la sphère de Debye.

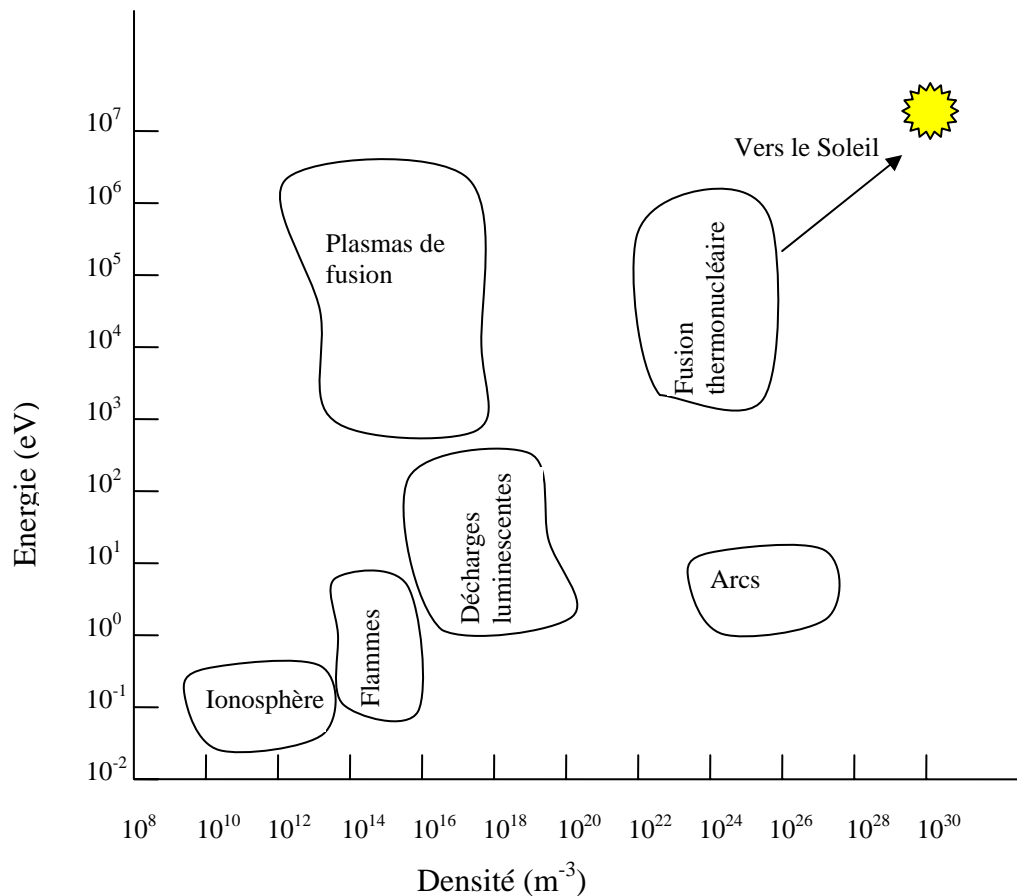


Fig. I-1 : Classification du plasma en température électronique et en densité (Shohet [Sh-1])

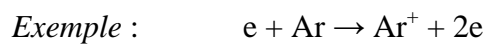
I.4 Description des réactions dans un plasma froid hors équilibre

Dans ce paragraphe nous allons décrire en les classant quelques réactions importantes qui interviennent dans nos plasmas réactifs.

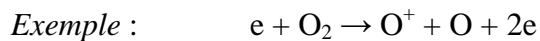
I.4.1 Réactions primaires

Comme les électrons sont les premiers à emmagasiner l'énergie du champ électrique, les réactions primaires sont les collisions inélastiques entre les électrons et les neutres à l'état fondamental. Parmi les nombreuses possibilités des réactions, on distingue en prenant pour exemple la molécule d'oxygène ou d'hydrogène:

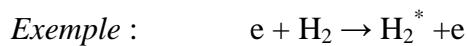
- **Ionisation**



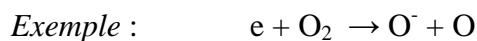
- **Ionisation dissociative**



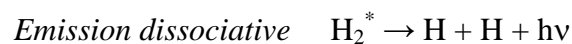
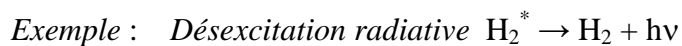
- **Excitation**



- **Attachement dissociatif**



Ces collisions inélastiques peuvent être éventuellement suivies de dissociation et/ou d'émission d'un photon.

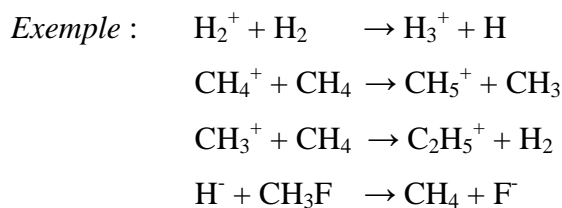


Toutes ces collisions inélastiques primaires ont un seuil en énergie, les électrons doivent avoir une énergie supérieure à ce seuil pour donner lieu à la réaction. Après la collision, l'électron perd l'énergie seuil. Pour entretenir la décharge électrique, ces pertes d'énergie sont compensées par l'action du champ électrique qui transfère en permanence de l'énergie aux électrons.

I.4.2 Réactions secondaires

Les réactions secondaires sont plus diversifiées et ont une échelle de temps plus longue que les réactions électroniques primaires. Elles comprennent toutes les réactions entre une espèce instable issue plus ou moins directement d'une réaction primaire et le gaz. On en donne ci-dessous quelques exemples :

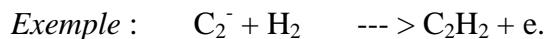
- **Réaction Ion – molécule**



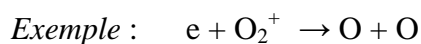
- **Réaction Radical – molécule**



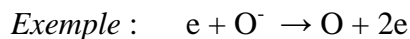
- **Détachement collisionnel associatif**



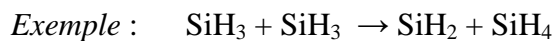
- **Recombinaison dissociative**



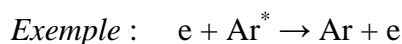
- **Détachement par impact électronique**



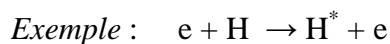
- **Réactions entre les radicaux**



- **Collision super-élastique**



- **Excitation d'un radical**



I.4.3 Réactions avec la paroi

Les parois et les surfaces peuvent être soumises à un flux de particules et d'espèces chimiques diverses. Dans ce cas, elles sont le siège d'un grand nombre de réactions qui peuvent résulter soit en une modification chimique de la surface (recombinaison, passivation, oxydation, nitruration, ...), soit en une érosion de la paroi (gravure), soit enfin en formation de film mince (dépôt). Dans les plasmas froids hors équilibre à faible pression (de l'ordre du mTorr), les réactions de recombinaison à la surface sont plus importantes que les réactions de recombinaison dans le volume gazeux.

I.5 Caractéristiques classiques courant-tension d'une décharge électrique

Les décharges hors équilibre à basse pression permettent de générer des plasmas froids réactifs, hors équilibre thermique car la température des électrons est bien supérieure à celle des particules lourdes. Ces plasmas sont également en régime hors équilibre chimique car les réactions directes et inverses n'ont pas toujours lieu. Ces plasmas se composent généralement de particules neutres excitées ou non, dissociées ou non, d'électrons et des ions positifs et négatifs. L'application d'une tension continue entre deux électrodes d'un tube à gaz reste la méthode la plus classique et simple pour réaliser une décharge. Nous la prendrons comme exemple pour passer en revue différents types de décharges en adoptant comme critère de classification les régimes de fonctionnement successifs obtenus en faisant varier la tension appliquée (voir la figure I-2).

La figure I-3 représente la caractéristique classique courant – tension de la décharge dans le cas d'un gaz plutôt à relativement basse pression. Cette courbe fait apparaître plusieurs domaines correspondant aux différents régimes de fonctionnement résumés ci-dessous en partant d'une décharge non autonome jusqu'au claquage du gaz se traduisant par un arc électrique qui correspond aux courants les plus forts (région VIII). Ce dernier régime, caractérisé par la génération de plasmas thermiques ou quasi-thermiques constitue à lui seul un vaste domaine d'étude et d'applications non évoquées dans ce travail.

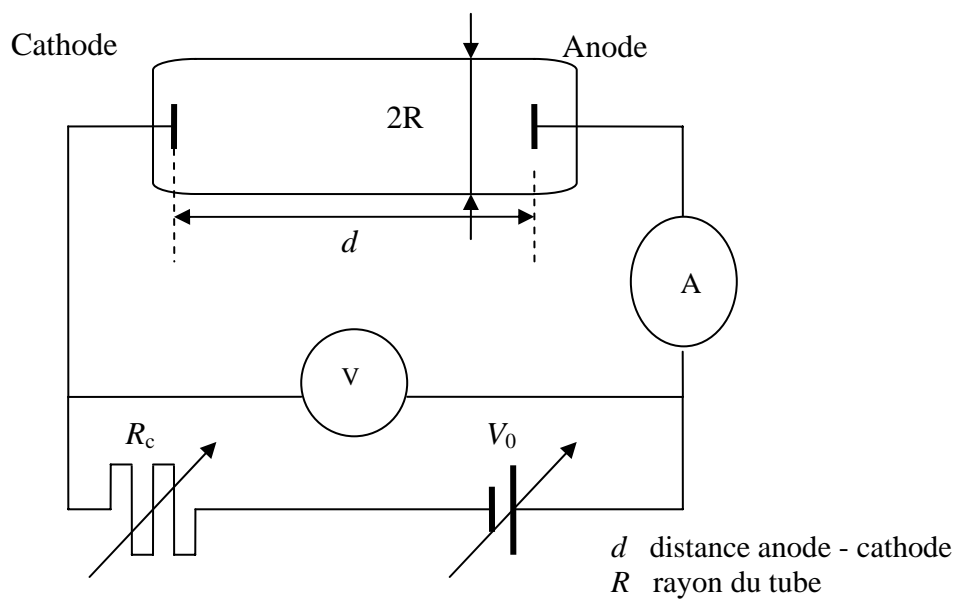


Fig. I-2 : Schéma électrique de la production d'une décharge

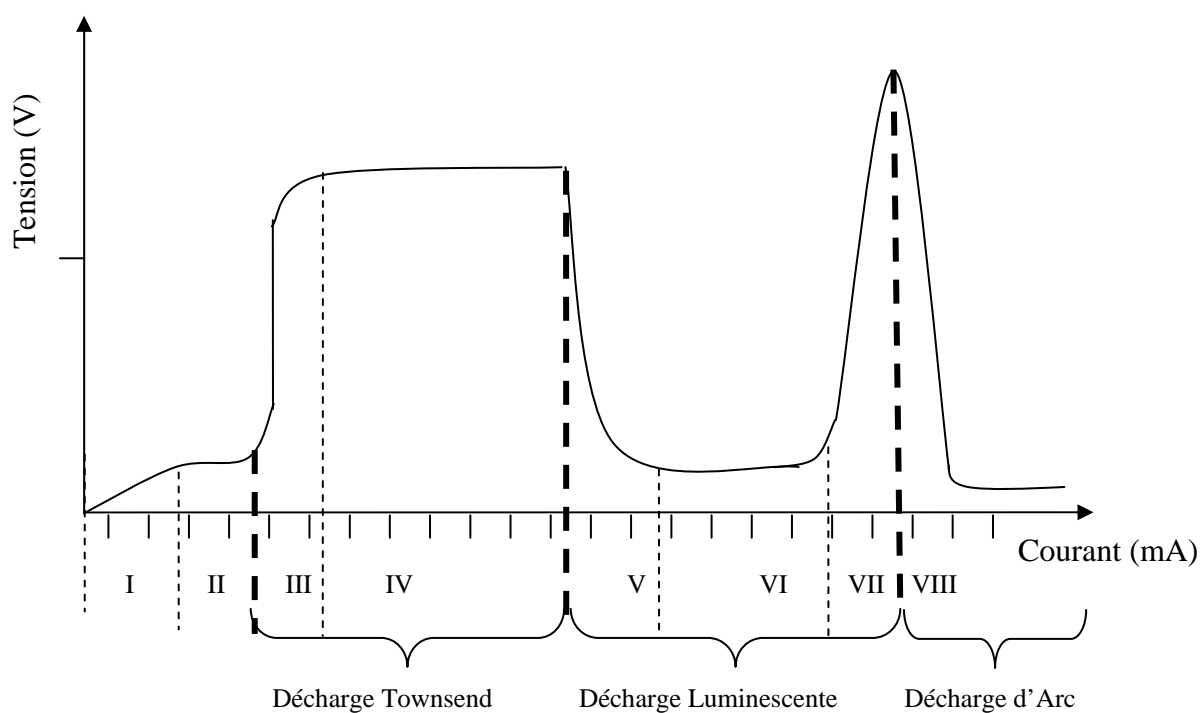


Fig. I-3 : Caractéristique Courant-Tension de la décharge électrique (Meek [Me-1], Loeb [Lo-1], Druyvesteyn [Dr-1])

Région I : Décharge non autonome sans multiplication électronique et non saturée

Région II : Décharge non autonome sans multiplication électronique saturée

Région III : Claquage de type Townsend

Région IV : Décharge de Townsend

Région V : Décharge luminescente subnormale

Région VI: Décharge luminescente normale

Région VII : Décharge luminescente anormale

Région VIII : Décharge d'arc

I.5.1 Décharge Townsend et claquage

Dans les régions (I) et (II) de la figure I-3 où les courants et les tensions sont encore faibles (moins de 10^{-11} A, quelques 10 V), la décharge n'existe qu'en présence d'un agent d'ionisation d'origine extérieure. Elle ne peut s'entretenir d'elle-même si cet agent disparaît. Pour cette raison, elle est dite non autonome, elle se présente par ailleurs sous un aspect sombre. Le taux d'excitation des atomes reste très faible. Les électrons libres présents initialement dans le milieu gazeux sont produits à l'aide du rayonnement extérieur (rayons cosmiques, radioactivité) ou bien par émission secondaire de la cathode par effet thermoïonique ou photoélectrique. Le courant généré dans le circuit, en fonction du nombre d'espèces chargées ayant rejoint les électrodes, va croître, dans un premier temps, avec la tension appliquée (I), à partir d'une certaine tension, presque toutes les espèces chargées (ions et électrons) rejoignent les électrodes. Le courant sature et cesse de dépendre de la tension (II). Cette saturation est déterminée par le taux de charges créées par les sources externes.

Avec l'augmentation de la tension et avant d'atteindre la saturation, le courant se remet à croître (voir région (III) de la figure I-3) parce que le gaz s'ionise par impact électronique, amplifiant le courant dû aux sources externes. C'est l'avalanche électronique résultant de ces processus primaires. Le courant est multiplié par un facteur $\exp(\alpha \cdot d)$ qui correspond au nombre de paires d'ions produites par une avalanche électronique traversant l'espace inter-électrodes. La distance d est la distance séparant les électrodes et α est le premier coefficient de Townsend. Ce coefficient d'ionisation définit le nombre d'électrons produits sur le chemin d'un électron parcourant 1 cm dans le sens du champ électrique.

Dans cette région le courant n'est toujours pas auto-entretenu. Pour cela il faut augmenter encore la tension pour que les processus d'émission secondaire (photo-ionisation, bombardement ionique et métastables (*Meek* [Me-2])) entrent en jeu (création d'électrons par les particules issues des processus primaires d'ionisation ou d'excitation par impact électronique). Les processus d'émission secondaire sont d'autant plus efficaces, pour la multiplication des avalanches, s'ils se produisent à la cathode : les électrons sont ainsi accélérés sur tout l'espace inter-électrodes jusqu'à l'anode, fournissant une ionisation plus importante qu'un électron provenant du milieu de l'espace inter-électrodes. Dans la région (IV) de claquage, la tension aux bornes des électrodes atteint le seuil de saturation et l'amplification des électrons entre les électrodes tend vers l'infini, autrement dit que la relation suivante est vérifiée.

$$\gamma \left[e^{\alpha d} - 1 \right] = 1 \quad (\text{I-17})$$

où γ est le second coefficient de Townsend (Townsend [To-1])

I.5.2 Décharge Luminescente :

On distingue trois régimes dans les décharges luminescentes : subnormal région (V), normal région (VI) et anormal région (VII). Pour le régime normal, la tension est constante et le courant est faible, la surface de la décharge ne recouvre pas radialement toute la surface des électrodes. Quand le courant augmente, la décharge s'étale radialement. A partir d'un certain courant, la surface de la décharge recouvre toute la surface des électrodes. Si on augmente encore le courant, la tension augmente pour maintenir la condition d'auto-entretien ; on se trouve alors dans le régime anormal. Entre la cathode et l'anode, on distingue cinq zones, identifiables par leur luminosité (Figure I-4).

I.6 Propriétés principales d'une décharge Luminescente

La répartition du champ électrique diffère dans chacune de ces zones. Dans l'espace cathodique les électrons quittant la cathode sont accélérés par un champ électrique intense dû à la charge d'espèce accumulée à proximité de la cathode. Ce champ permet aux électrons de gagner assez d'énergie pour ioniser et exciter le gaz.

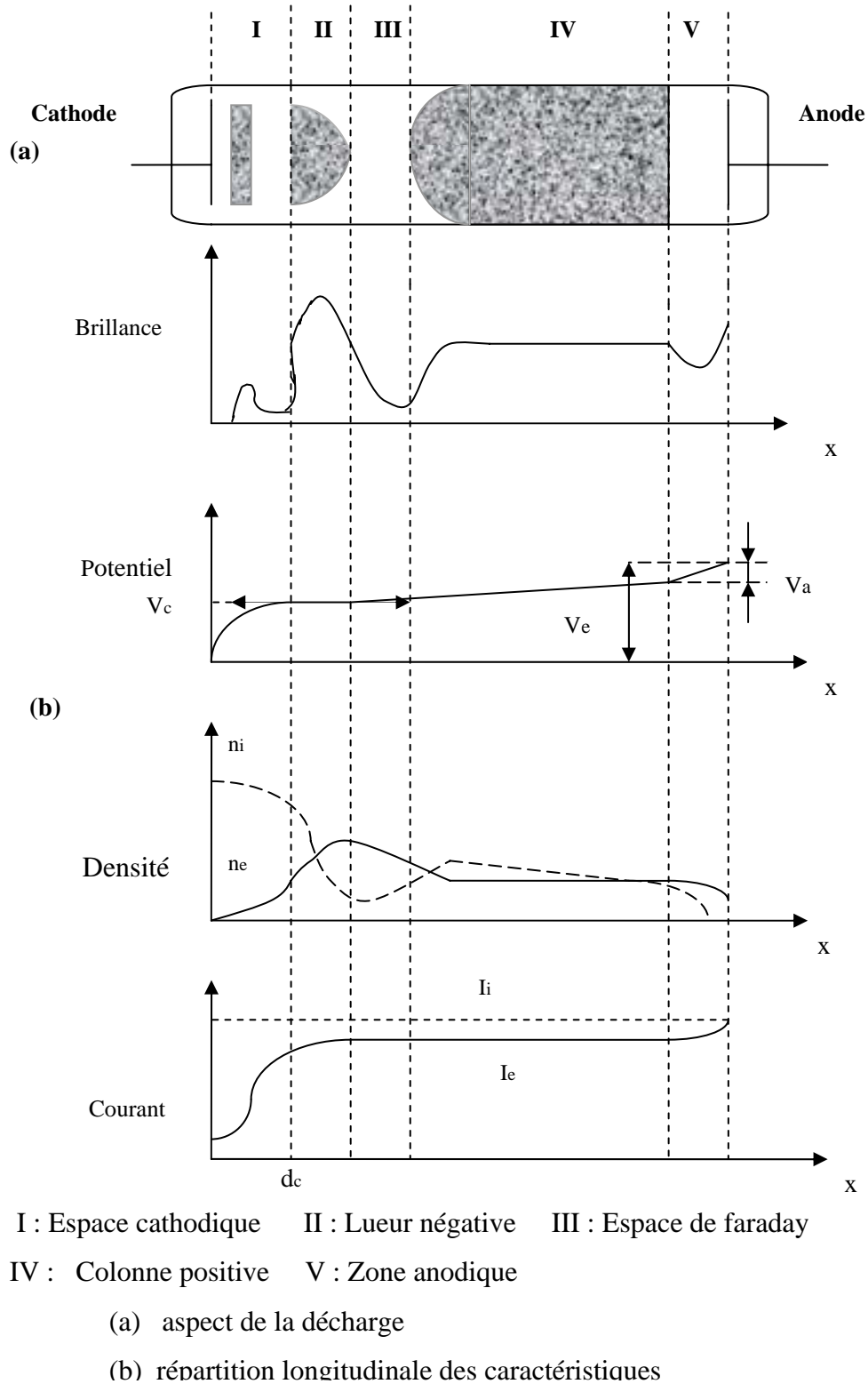


Fig. I-4 : Propriétés principales d'une décharge Luminescente (Delcroix [De-1])

La première couche lumineuse apparaît par suite des processus de désexcitation. Puis, ces électrons qui ont perdu leur énergie sont à nouveau accélérés : ils engendrent d'autres

couches lumineuses de faible intensité et beaucoup d'électrons gagnent une énergie capable de provoquer l'ionisation du gaz.

La lueur négative est la zone la plus lumineuse, car les électrons arrivant de la chute cathodique sont très rapides et par suite ils sont responsables aux nombreux processus d'excitation et également d'ionisation, les particules excitées émettent de la lumière en se désexcitant. Les électrons qui ont perdu leur énergie atteignent l'espace de Faraday où il n'y a aucune émission lumineuse et la charge d'espace majoritaire est négative car cette zone est caractérisée par un déficit de réactions qui conduit à la croissance de champ électrique et donc les électrons à nouveau gagnent l'énergie. Dans la colonne positive les densités d'espèces chargées positivement et chargées négativement sont égales ; comme la charge globale d'espace tend vers zéro, les électrons sont ralentis et le champ devient quasi nul. Pour que la décharge soit auto-entretenu, il faut créer des électrons par ionisation pour compenser les pertes aux parois. C'est dans la colonne positive que le champ va augmenter suffisamment pour accélérer de nouveau les électrons qui avaient été ralentis dans la lueur négative. La zone anodique comprend l'espace sombre anodique et la gaine anodique, elle est caractérisée par une charge d'espace négative et une chute de tension anodique et par suite un champ électrique important que dans la colonne positive, cela peut provoquer des réactions réactives qui expliquent l'existence d'une certaine luminosité.

Les décharges luminescentes à basse pression ont beaucoup d'applications dans l'industrie, tels que le traitement de surface, les sources de lumière et le dépôt des couches minces en micro et nanoélectronique. Les décharges luminescentes continues, généralement sont utilisées dans le dépôt des couches métalliques, et les décharges radiofréquences pour le dépôt des couches isolantes.

I.7 Les Décharges Radiofréquences :

Les décharges Radiofréquences sont souvent utilisées dans les réacteurs PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) pour la création du plasma réactif (voir par exemple A. Salabas [Sa-1]) à des fréquences de l'ordre de la dizaine de KHz, le mécanisme de création d'électrons chauds est similaire à celui présent dans le cas des décharges continues, où les électrons secondaires sont accélérés à la cathode gagnent suffisamment d'énergie pour ioniser les molécules ou les atomes de gaz. Cependant, un tel

processus devient moins efficace quand la fréquence augmente jusqu'au Mhz. Dans ce cas le transfert d'énergie aux électrons est assuré par l'expansion des gaines pour le maintien de la décharge. Dans cette section, nous signalons plusieurs caractéristiques de base des décharges Radiofréquences couplées capacitivement. Typiquement, la décharge a lieu dans un volume défini par deux électrodes planaires par exemple d'environ de 300 cm² de surface et séparés par une distance de quelques centimètres (figure I-5). On peut aussi d'ajouter une grille latérale pour confiner le plasma entre les électrodes. Généralement, une électrode est mise à la terre tandis que l'autre est reliée à la source RF par l'intermédiaire d'une capacité de blocage C_B (Meijer [Me-3], Goedheer [Go-1], Radouane [Ra-1]).

Les décharges RF peuvent être produites dans différents gaz et pour différentes pressions selon l'application recherchée, ($p > 100$ mTorr pour la PECVD, $p = 10$ à 100 mTorr pour la pulvérisation cathodique et la gravure). Les tensions appliquées en régime radiofréquence sont typiquement de quelques centaines de Volts. Au cas où les électrodes sont asymétriques un potentiel d'auto polarisation (V_{dc}) sera induit.

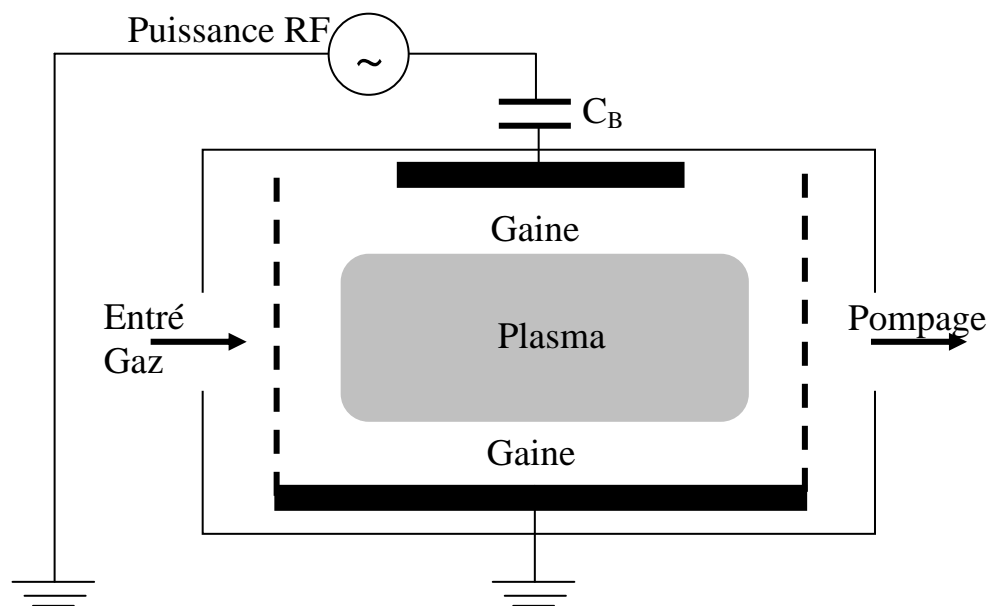


Fig. I-5 : Représentation d'une décharge Radiofréquence avec couplage capacitif

Dans ces procédés, la cible ou le substrat est localisé à la surface de l'une des électrodes. Pour cette raison, le comportement de la décharge est intéressant à étudier non seulement dans le volume gazeux mais aussi à proximité des gaines adjacentes aux électrodes. Par exemple, la distribution du potentiel et du champ de charge d'espace entre

les deux électrodes est importante pour déterminer le comportement des espèces ioniques et les électrons, en particulier, dans la région de la gaine ionique au voisinage de l'électrode où les ions positifs sont accélérés et bombardent le substrat. L'énergie de bombardement dépend de la chute de potentiel dans la gaine et la distribution en énergie détermine le degré d'anisotropie de gravure, l'amplitude des dégâts à la surface, etc.

I.7.1 Les gaines et le plasma

En raison de la différence entre la mobilité des électrons et des ions, le déplacement des particules chargées dans les décharges RF peut être schématisé par un mouvement oscillatoire des électrons allant d'une gaine à l'autre par rapport à des ions quasi-immobiles situés au centre de la décharge. Durant ces oscillations, il y a une alternance entre les contractions et des expansions des gaines. Ces gaines correspondent à des régions où la charge d'espace est nettement positive. Elles sont situées entre la plus grande partie de décharge (le plasma) et les électrodes. Les oscillations du nuage électronique déterminent l'épaisseur de la gaine instantanément à proximité de chaque électrode. Lorsque, par exemple, le potentiel de l'électrode RF devient plus en plus négatif, les électrons s'éloignent plus en plus vers le plasma et on dit que la gaine est en expansion. Dans ce cas, le nuage d'électrons se rapproche de l'électrode mis à la terre ce qui entraîne une réduction de l'épaisseur de la gaine : c'est la phase de contraction. En général, les électrons piégés dans le plasma ne peuvent pas franchir la barrière du potentiel de la gaine. Cependant, pour un couplage capacitif parfait le courant électrique est nul, cela signifie que pendant une petite fraction du cycle radiofréquence, les électrons les plus énergétiques peuvent traverser la gaine radiofréquence, créant un courant d'électrons à travers l'électrode RF qui compense le nombre d'ions qui se recombinent au niveau de l'électrode durant la période entière.

I.7.2 Le potentiel d'auto polarisation

En général, les décharges radiofréquences couplées capacitivement présentent des configurations asymétriques, où la surface de l'électrode mise à la terre a une surface plus grande que celle de l'électrode relié à la source radiofréquence. Dans ce cas, un potentiel d'auto polarisation sera induit pour compenser le courant ionique durant la période RF (*Chapman* [Ch-1]).

I.8 Modélisations des plasmas de décharge électrique

La modélisation des plasmas de décharge électrique est aujourd'hui considérée comme un outil très complémentaire à l'analyse expérimentale pour la conception et l'optimisation du réacteur plasma en vue de telle ou telle application.

La modélisation et la simulation numérique du réacteur plasma nous permet pour un dimensionnement précis du réacteur d'avoir les paramètres opératoires optimaux en ce qui concerne notamment la composition du gaz, sa pression et son débit, la configuration des électrodes, les caractéristiques de l'alimentation électrique, etc. En effet, par la simulation on obtient des réponses rapide concernant les effets de tous ces différents paramètres opératoires (la pression, la puissance, le débit de gaz, etc.) sur la performance générale du système. Pour un réacteur donné, les modèles les plus précis de la décharge doivent être utilisés pour étudier le transport des particules chargées, le taux de dépôt, épaisseurs des gaines, la distribution spatiale des radicaux, la dynamique de la gaine, etc.

En ce moment, il n'y a vraiment pas des logiciels commerciaux traitant tous les processus pertinents physiques et chimiques se produisant dans un plasma hors équilibre à basse pression.

En raison de la complexité des systèmes et des restrictions du temps d'ordinateurs, des modèles simplifiés avec beaucoup d'approximations existent dans la littérature comme les modèles (0D, 1D). Ces approches permettent d'estimer quantitativement les caractéristiques fondamentales du plasma (densité d'électron, température, etc.) avec des temps de calcul raisonnable. De tels modèles peuvent être utilisés dans une première approche pour sélectionner certaines réactions et les données de base associées mais ne peuvent pas être utilisés comme outil prédictif. Il est important de souligner que dans des décharges RF utilisées pour la gravure / dépôt, il ya un nombre important de paramètres tels que le potentiel d'auto-polarisation, la distribution de la puissance au sein de la décharge, la gravure et l'uniformité de dépôt, qui ne peuvent être convenablement traités que par simulations multidimensionnelles (2D, 3D).

Le développement d'un modèle de décharge plus rigoureux et réaliste doit tenir compte du fort couplage qui existe entre le champ électrique appliqué et le transport des particules.

Selon l'approche utilisée pour simuler les plasmas de décharges, on peut distinguer quatre catégories de modèles :

- Modèle Cinétique
- Modèle Particulaire
- Modèle Fluide
- Modèle hybride

I.8.1 Modèle Cinétique

C'est l'approche la plus précise mais la moins utilisée en raison de sa mise en place dans le cas des géométries multidimensionnelles. C'est basé sur la résolution directe de l'équation de Boltzmann qui s'écrit:

$$\frac{\partial f_s}{\partial t} + \frac{q_s}{m_s} (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_v f_s + \mathbf{v} \cdot \nabla_r f_s = \sum_u C(f_s, f_u) \quad (\text{I-18})$$

Le premier terme décrit la dépendance temporelle, le deuxième terme explique les changements de la vitesse dus à la présence d'un champ de force extérieure, le troisième rend compte de l'influence des inhomogénéités spatiales causés par les vitesses des particules et le gradient de la densité et le second membre représente l'intégrale des collisions entre l'espèce s et l'espèce u.

I.8.2 Modèle particulaire

Le modèle particulaire est basé sur le traitement d'un échantillon représentatif de chaque type de particules jouant un rôle dans la formation du plasma (par exemple, des électrons et des ions) et suivre leurs mouvements dans l'espace des phases. Cela se fait en intégrant les équations du mouvement pour chaque particule de masse m, charge q et de vitesse v, soumis à un champ électrique \mathbf{E} et un champ magnétique \mathbf{B}

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (\text{I-20})$$

Le domaine de calcul est spatialement divisé en cellule élémentaires. Les densités des particules chargées sont calculées au centre de chaque cellule. Le champ électrique est

calculé dans ces cellules par la résolution de l'équation de Poisson. Puis, on calcule les nouvelles forces exercées sur chaque particule compte tenu de la charge d'espace accumulée. Le libre parcours ou le temps de vol libre de chaque particule est déterminé à l'aide de tirage d'un nombre aléatoire. Le type de collision est ensuite obtenu en comparant le rapport des fréquences ou des sections efficaces à un autre nombre aléatoire. Le lecteur peut avoir plus détails de sur les méthodes particulières dans la littérature (*Vahedi* [Va-1], *Radouane* [Ra-1], *Benyoucef* [Be-1], *Benyoucef* [Be-2]).

I.8.3 Modèle fluide

Le modèle de décharge où la description du transport des particules est basée sur les valeurs moyennes est appelé modèle fluide.

En principe, la cinétique des électrons et des ions dans un plasma faiblement ionisé doit être caractérisée en toute rigueur en utilisant l'équation de Boltzmann ou le modèle particulaire.

Mais en pratique, on peut aussi caractériser le plasma de décharge directement à partir des grandeurs moyennes: densité, vitesse moyenne, énergie moyenne, etc. Dans ce cas l'équation de Boltzmann est remplacée par les moments de l'équation de Boltzmann (*Delcroix* [De-1]). Ces moments correspondent à une série en théorie illimitée d'équations hydrodynamiques. La base des modèles fluide nécessite deux hypothèses principales pour limiter le nombre d'équations et fermer le système d'équations obtenues.

La première hypothèse concerne l'ordre physique pour limiter le nombre d'équations hydrodynamiques générées par l'équation de Boltzmann. On peut aller par exemple jusqu'au deuxième moment de l'équation de Boltzmann (ordre 1) ou jusqu'au troisième moment (ordre 2). A l'ordre 1, on considère l'équation de conservation de la densité et de la quantité du mouvement tandis qu'à l'ordre 2, on ajoute l'équation de conservation de la densité d'énergie.

Comme le système d'équation ainsi obtenu est ouvert, c'est-à-dire avec plus d'inconnues que d'équations, la seconde hypothèse concerne la condition de fermeture du système ce qui exige des hypothèses supplémentaires. A l'ordre 1, le système est fermé en adoptant l'hypothèse du champ local où les paramètres de transport et de réaction sont

supposés dépendre directement du champ électrique régnant localement à un instant donné dans la décharge électrique. On utilise donc des données de base pré-tabulées en fonction du champ électrique réduit E/N . A l'ordre 2, le système est fermé en utilisant l'hypothèse de l'énergie locale où les paramètres de transport et de réaction sont supposés dépendre directement de l'énergie moyenne des particules chargées (voir par exemple la référence Z. KANZARI, M. YOUSFI, A. HAMANI, J. Appl. Phys., 84 (8), 4161-4169, 1998).

- Approximation du champ local (ACL)
- Approximation de l'énergie locale (AEL)

Dans l'approximation du champ local (ACL), on suppose que les coefficients de transport des électrons et les taux des réactions sont à la fois fonctions du champ réduit $E(r, t)/p$; où $E(r, t)$ est le champ électrique au point r et à l'instant t et p est la pression du gaz. Autrement dit que la FDE au point (r, t) est considérée la même que pour un champ réduit uniforme. Cette hypothèse de l'équilibre au champ local signifie que l'énergie gagnée par les électrons en présence du champ électrique au point (r, t) est localement compensée par la perte d'énergie due aux collisions (*Richards* [Ri-1]).

Dans l'Approximation de l'énergie locale (AEL), les coefficients de transport des électrons et les taux des réactions sont fonction de l'énergie moyenne des électrons calculée par l'équation de la continuité de l'énergie dans le modèle fluide. Cependant, le modèle fluide ne permet pas de calculer les fonctions de distribution de différentes espèces chargées. Ce manque d'informations peut être compensé par le code hybride (particulaire-fluide). Les résultats du modèle fluide sont confrontés avec les données expérimentaux et les résultats du modèle particulaire correspondant.

I.8.4 Modèle hybride

Le terme modèle hybride est utilisé pour désigner une autre simulation en considérant deux groupes des électrons. Ces deux groupes de population électronique sont relativement indépendants. Le premier inclut la majorité des électrons à faible énergie. Le deuxième groupe est composé par les électrons énergétiques accélérés en présence du champ électrique. Afin d'optimiser le temps de calcul les électrons du premier groupe sont traités à l'aide du modèle fluide. Par contre, les électrons rapides sont traités en adoptant une méthode de type Monte Carlo (MC) (*Vahedi* [Va-2]).

Dans ce modèle, le terme source d'ionisation et le terme source d'excitation par impact électronique n'apparaîtront pas dans les équations hydrodynamiques car les électrons responsables à ces deux phénomènes sont les électrons les plus énergétiques. Alors, il ne reste comme terme source dans les équations de transport, que les termes des réactions de faible énergie (recombinaison, attachement, etc).

Ce modèle permet aussi une description des régions anisotropes (gaines) avec un temps de calcul raisonnable, comme il permet de décrire les interactions particules surfaces (*Sommerer* [So-1]), ce qui ajusté entre la description physique complète, le temps de calcul et la précision.

I.9 Conclusion

Ce chapitre était consacré à un aperçu sur la décharge électrique et les plasmas froids réactif hors équilibre thermique et chimique. On y trouve notamment la description des décharges luminescentes et les décharges radiofréquences avec leurs caractéristiques et propriétés. On y trouve également un aperçu sur les différents modèles (cinétique, particulaire, fluide et hybride) pour caractériser ces décharges hors équilibre. Dans le cas des pressions les plus basses qui nous intéressent dans ce travail, il est important de souligner, que les modèles fluides ne sont pas à retenir en raison des déséquilibres importants entre l'action du champ et celle des collisions. Dans notre cas, les modèles hybrides peuvent être envisagés mais ont été écartés en raison de la complexité de leur mise en place. C'est pourquoi, nous avons opté pour le développement d'un modèle de type particulaire plus simple à mettre en place en géométrie multidimensionnelle que le modèle cinétique ou le modèle hybride. L'inconvénient majeur du modèle particulaire concernant les temps de calcul sera contourné en utilisant des techniques d'optimisation.

Le chapitre suivant est consacré au développement d'un modèle particulaire optimisé et auto cohérent. Ce modèle sera appliqué aux décharges radiofréquences unidimensionnelles (cas d'une décharge symétrique) et multidimensionnelles (cas d'une décharge asymétrique).

CHAPITRE : II

**MODELE PARTICULAIRE : CALCUL DES
TRAJECTOIRES, DU CHAMP ET
TRAITEMENT DE COLLISIONS**

II.1 Introduction

Le modèle particulaire est basé sur une méthode stochastique de type Monte Carlo pour le traitement des collisions. De manière générale, la méthode de Monte Carlo permet la résolution d'équations déterministes en utilisant des nombres pseudo-aléatoires ayant des séquences totalement reproductibles mais qui ont exactement les mêmes propriétés que les nombres aléatoires. Son utilisation ne se limite pas à la Physique des plasmas, cela va de l'exemple anecdotique du calcul du nombre π , à la détermination pouvant être plus lucrative des probabilités de gagner aux jeux de hasard, jusqu'au calcul des intégrales multiples en passant par la simulation des interactions du rayonnement avec la matière et la dynamique moléculaire. En fait, la méthode de Monte Carlo est utilisable dès lors que l'équation mathématique qui décrit le phénomène étudié peut s'écrire sous la forme d'une intégrale. C'est la raison pour laquelle la méthode de Monte Carlo fait l'objet d'un très grand nombre d'utilisations.

L'utilisation de cette méthode en physique des plasmas a permis le développement de modèles particuliers (*Sakai* [Sa-2], *Birsdall* [Bi-1]), simulant le comportement du plasma à l'échelle microscopique des collisions, par opposition aux modèles « fluides » qui supposent que le plasma est un milieu continu caractérisable à l'échelle macroscopique par des grandeurs moyennes. Dans notre cas, la simulation Monte Carlo du déplacement sous l'action des forces électromagnétiques des particules chargées (électrons et ions) présents dans un gaz avec lequel ils effectuent des collisions, permet de suivre l'évolution temporelle de ce groupe de particules dans l'espace des phases. Cette méthode est basée sur la génération de nombres pseudo-aléatoires permettant de recréer un enchaînement d'événements réels, comme par exemple le mouvement d'une particule accélérée dans un champ électrique en effectuant régulièrement des collisions.

Dans ce chapitre nous allons d'abord faire un complément de rappel sur les décharges radiofréquences RF et les principaux paramètres contrôlant ces décharges en vue de leur étude par le modèle particulaire qui ensuite sera décrit. On commencera par les équations du mouvement des particules chargées sous l'action d'un champ électrique RF en explicitant la détermination de leurs trajectoires à partir de tirage de nombres pseudo-aléatoires. Notre modèle particulaire est basé sur l'estimation de libre parcours pour le traitement des collisions à l'aide de tirage des nombres pseudo-aléatoires. Cette technique

est similaire à la technique de temps de vol libre tenant compte les collisions nulles. Ensuite, on expliquera le couplage avec l'équation de Poisson et sa résolution numérique dans le cas à unidimensionnel et multidimensionnel.

II.2 Paramètres des décharges radiofréquences

Comme cela a déjà été souligné, les décharges RF sont utilisées dans diverses applications en raison des principaux avantages suivants :

- Meilleure efficacité que les décharges continues.
- Capacité de traitement des matériaux isolants.
- Sources relativement bon marché.
- Capacité de production de plasmas de grands volumes en géométrie plane ou cylindrique.

Les décharges RF peuvent être générées par un couplage capacitif via des électrodes mais aussi par couplage inductif.

II.2.2 Décharge radiofréquence capacitive

Les paramètres électrique importantes qui caractérisent une décharge radiofréquence à couplage capacitif sont : la tension d'auto-polarisation V_{dc} (qui mesure l'asymétrie de la décharge) et la puissance électrique couplée P_{eff} (qui mesure la puissance électrique transférée au plasma).

La tension radiofréquence appliquée à la cathode du réacteur permet un mouvement oscillatoire des électrons entre les électrodes par rapport à un fond d'ions quasi-statique. Ce mouvement peut conduire à l'accumulation de la charge à la fin de chaque cycle radiofréquence. Dans la plupart des cas, le réacteur a une configuration asymétrique où l'aire de la cathode peut être plus petite que l'aire de l'anode. Dans ce cas, un courant électronique axial se développe lorsque les électrons sont repoussés de la cathode au cours de l'expansion de la gaine cathodique. Inversement, un courant électronique axial plus important apparaît lorsque les électrons sont collectés à l'anode au cours de la contraction de la gaine anodique.

En conséquence, et afin d'assurer le mode de fonctionnement de réacteur purement capacitif (la valeur moyenne du courant durant un cycle radiofréquence doit être nulle), il est nécessaire que le circuit extérieur contienne une capacité de blocage C_B . Cette capacité a une impédance négligeable pour la fréquence d'excitation, afin de compenser l'accumulation de la charge due à la configuration asymétrique.

La Figure II.1 représente une vue sur les électrodes RF et le schéma électrique équivalent d'un réacteur radiofréquence fréquence à couplage capacitif.

Les capacités C_c et C_a sont associées respectivement, à la cathode et à l'anode, tandis que Y_p est l'admittance du plasma.

Le courant sinusoïdal qui circule dans le circuit vaut : $I_{rf}(t) = I_{max} \cos(\omega t)$; (I_{max} courant complexe maximum). La chute de tension entre les extrémités du plasma V_p , créée par ce courant est donnée par l'expression suivante :

$$V_p(t) = \frac{I_{rf}(t)}{Y_p} \quad (II-1)$$

Cette équation montre que cette chute de tension est linéaire avec le courant (pas de génération d'harmonique). Ce n'est pas le cas pour la différence de potentiel V_s aux bornes de la capacité équivalente C_s , qui représente la combinaison en série des deux capacités gaines C_c et C_a . Ces dernières dépendent de l'épaisseur de la gaine correspondante. La capacité équivalente, qui est non-linéaire, est responsable de la production des harmoniques.

La charge accumulée durant un cycle radiofréquence génère un potentiel d'auto-polarisation. Au début de la simulation, la valeur initiale de ce potentiel est considérée nulle puis elle varie en fonction du temps t durant le cycle radiofréquence suivant la relation :

$$V_{dc} = V_{dc0} + \frac{1}{C_B} \int_t^{t+T_{rf}} i(t') dt' \quad (II-2)$$

où V_{dc0} est le potentiel d'auto-polarisation du cycle précédent, $i(t')$ le courant total qui circule dans la capacité C_B et T_{rf} la période du cycle radiofréquence.

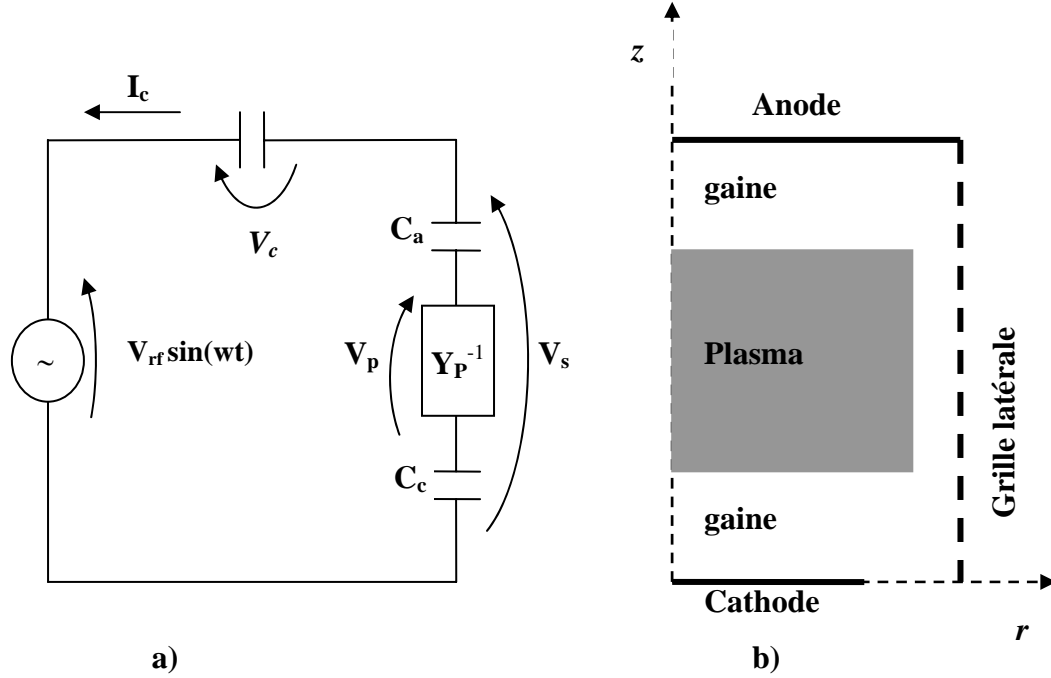


Fig. II-1 : a) schéma électrique équivalent b) Schéma simplifié d'un réacteur RF,

Le courant total à la cathode, peut être obtenu en intégrant la composante axiale de la densité totale de courant sur la surface de l'électrode (la densité du courant de conduction i_c et la densité du courant de déplacement i_D).

La tension d'auto-polarisation se stabilise quand l'intégrale du courant total sur un cycle radiofréquence s'annule (la valeur moyenne du courant total est nulle). Quand la valeur moyenne du courant de déplacement est nulle, c.-à-d. que la valeur moyenne du courant de conduction s'annule.

Enfin, la relation qui nous permet d'évaluer la puissance électrique effective couplée au plasma est la suivante :

$$P_{\text{eff}} = \frac{1}{T_{\text{rf}}} \int_t^{t+T_{\text{rf}}} [V_{\text{dc}} + V_{\text{rf}} \sin(\omega t)] i(t') dt' \quad (\text{II-3})$$

II.2.2 Décharge radiofréquence inductive

Ces sources communément excitées à 13.56 MHz sont généralement utilisées lorsqu'une plus haute densité plasma est requise pour l'application. Cette fréquence de 13.56 MHz est utilisée parce qu'elle fait partie des fréquences allouées par les autorités responsables de la gestion des communications. Bien que l'alimentation RF soit à une fréquence permise, ceci n'aide pas la technologie des réacteurs parce que les phénomènes plasmas étant non-linéaires, beaucoup d'harmoniques sont générées dans des bandes électromagnétiques non- permises.

Généralement, deux géométries typiques sont utilisées: la géométrie cylindrique pour laquelle une bobine entoure le plasma cylindrique ou bien la géométrie planaire où la bobine est un enroulement plat (voir Fig. II-2).

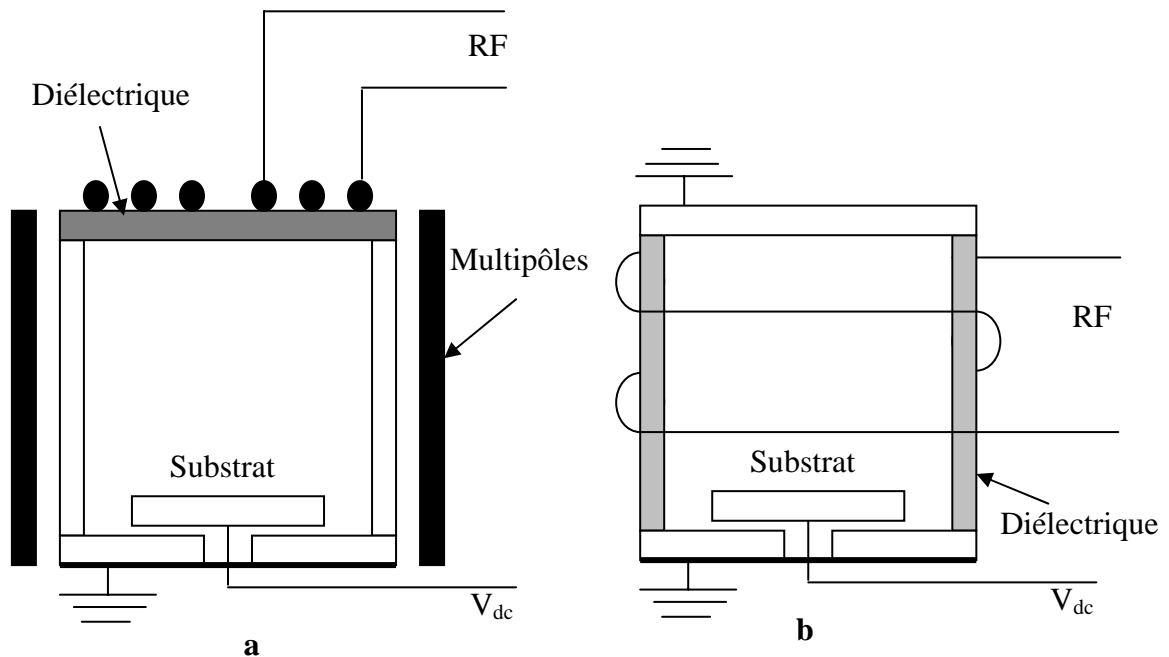


Fig. II-2 : a) Source inductive planaire, b) source inductive cylindrique [Jo-1]

Dans ce type de décharge, le champ électrique interne qui génère le courant est produit par un champ électromagnétique oscillant. La détermination du champ électrique couplée au champ magnétique peut être obtenue par résolution des équations de Maxwell. Pour cette raison ces décharges sont appelées « Inductively Coupled Discharges (ICD) ou Inductively Coupled Plasmas (ICP) ».

II.2.3 Circuit d'adaptation de l'impédance :

Dans le cas d'un générateur RF, adapté en général à $50\ \Omega$, le circuit d'adaptation doit faire en sorte que l'impédance de l'ensemble (circuit d'adaptation + décharge) ait une impédance effective de $50\ \Omega$ tout en créant des conditions de surtension entre les électrodes qui permettent d'amorcer et d'entretenir la décharge.

Pour une décharge radiofréquence à 13,56 MHz à couplage capacitif, on utilise en général une boîte d'adaptation en configuration L ou T avec une capacité variable en parallèle ainsi qu'une inductance et une autre capacité variable en série (figure II.3). Tandis que la configuration en Π avec deux capacités variables en parallèle encadrant une inductance est utilisée pour les décharges à couplage inductif. On emploie parfois un transformateur RF pour s'isoler de la masse.

En pratique, le circuit complet du système extérieur au générateur doit inclure non seulement les impédances de la boîte d'accord (adaptation), de la décharge Z_D mais aussi celle des câbles coaxiaux. A cela, il ne faut pas oublier d'ajouter les impédances parasites du réacteur telle qu'une capacité en parallèle avec la masse, une inductance en série sur le retour de masse et une résistance en série correspondant aux pertes Joule dans les conducteurs qui ne conduisent que par effet de peau à haute fréquence [Po-2].

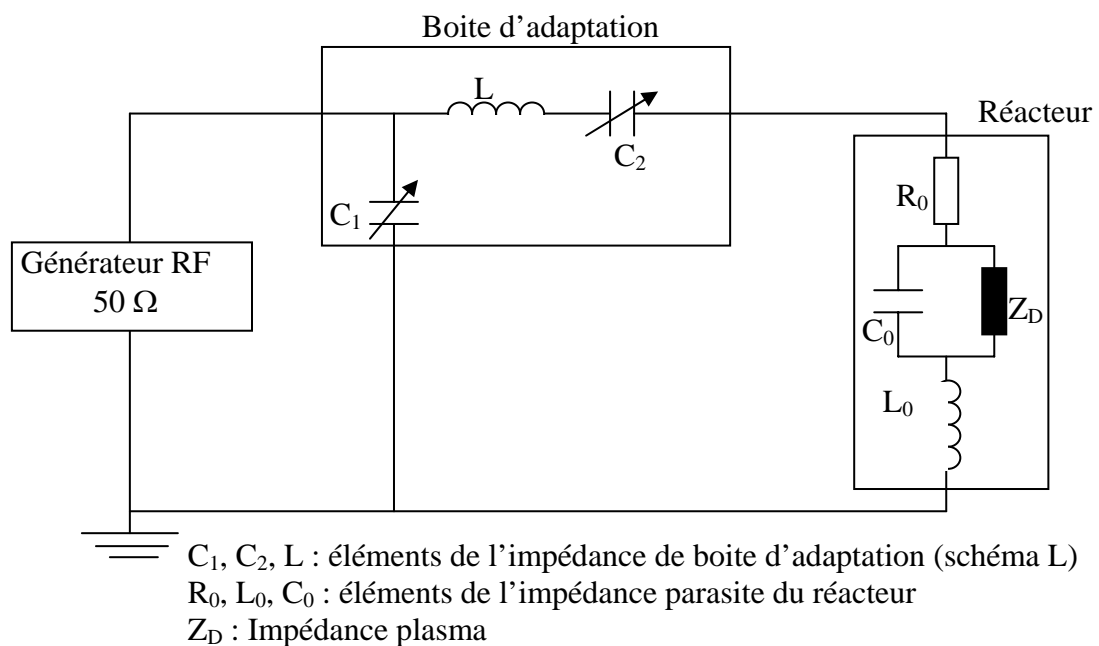


Fig. II-3 : Schéma électrique équivalent d'une décharge RF

Pour la pulsation fondamentale ω en négligeant les harmoniques générés dans le plasma. L'admittance totale est :

$$Y = jC_1\omega + \left[R_0 + j(L+L_0)\omega - \frac{1}{C_2\omega} \right] + \frac{1}{\left(jC_0\omega + \frac{1}{Z_D} \right)} \quad (\text{II-4})$$

Les valeurs des capacités C_1 et C_2 sont fixées par la condition d'adaptation sur l'impédance, c'est-à-dire les deux équations :

$$\begin{aligned} \text{Re}[Y^{-1}] &= 50\Omega \\ \text{Im}[Y^{-1}] &= 0 \end{aligned} \quad (\text{II-5})$$

II.3 Mouvements des particules chargées dans un champ électrique

En présence d'un champ électrique \mathbf{E} , les particules chargées (de charge e et de masse m) sont soumises à l'accélération (a) de la force de Laplace ($m \mathbf{a} = e \mathbf{E}$) qui obéit aux lois de la mécanique classique. En coordonnées cartésiennes (Oxyz), les composantes de cette force s'écrivent de la manière suivante :

$$m \begin{pmatrix} \frac{dv_x}{dt} \\ \frac{dv_y}{dt} \\ \frac{dv_z}{dt} \end{pmatrix} = e \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (\text{II-6})$$

où v_x , v_y , v_z et E_x , E_y , E_z sont respectivement les composantes de vecteur vitesse et les composantes de vecteur champ électrique suivant les axes x , y , z .

La résolution de ce système d'équations de la dynamique classique permet de connaître les composantes de vecteur position (x , y , z) et les composantes de vecteur vitesse (v_x , v_y , v_z) de la particule après un pas en temps Δt où :

$$\begin{pmatrix} v_x(\Delta t) \\ v_y(\Delta t) \\ v_z(\Delta t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v_{x0} \\ v_{y0} \\ v_{z0} \end{pmatrix} + \frac{e \Delta t}{m} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (\text{II-7})$$

$$\begin{pmatrix} x(\Delta t) \\ y(\Delta t) \\ z(\Delta t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} v_{x0} \\ v_{y0} \\ v_{z0} \end{pmatrix} \Delta t + \frac{e \Delta t^2}{2m} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (\text{II-8})$$

v_{x0} , v_{y0} , v_{z0} et x_0 , y_0 , z_0 sont respectivement les composantes initiales de vecteur vitesse et les composantes initiales de vecteur position.

Dans la simulation Monte Carlo, le champ électrique est calculé aux nœuds des cellules de discrétisation (segments, surfaces ou volumes élémentaires). Pour connaître le champ électrique exercé sur une pseudo-particule (voir § II.3.1) dans une telle cellule, il est nécessaire de calculer par interpolation le champ électrique à la position exacte de cette pseudo-particule dans la cellule.

II.3.1 Calcul du champ électrique s'exerçant sur les pseudo-particules

Chaque espèce de particules chargées réelles dans la décharge est représenté par un nombre limité de particules nommées super-particules où pseudo-particules dans le but de réduire les temps de calcul. Généralement, le programme de calcul démarre par la simulation d'un ensemble de pseudo-particules distribuées uniformément dans le volume de la décharge, avec des distributions vitesses initiales qui sont supposées maxwelliennes et un champ initial égal au champ géométrique. Ensuite, l'équation de Poisson est résolue à chaque pas de temps pour calculer la nouvelle distribution du champ électrique tenant compte de la charge d'espace durant l'évolution spatio-temporelle des particules chargées compte tenu de l'action du champ et de l'effet des collisions.

D'un point vue numérique, au lieu de calculer préalablement le champ électrique dans toutes les positions de pseudo-particules pour déterminer la force exercée sur chacune, on subdivise le volume de décharge en cellules élémentaires de dimensions $(\Delta x, \Delta y, \Delta z)$ et on calcule le champ électrique aux nœuds de ces cellules. Le champ électrique s'exerçant sur

une pseudo-particule donnée se trouvant dans une position bien déterminée est obtenue par une simple interpolation linéaire

La figure II-4 montre le parallélépipède utilisé pour calculer les coefficients d'interpolation dans le cas d'une géométrie multidimensionnelle.

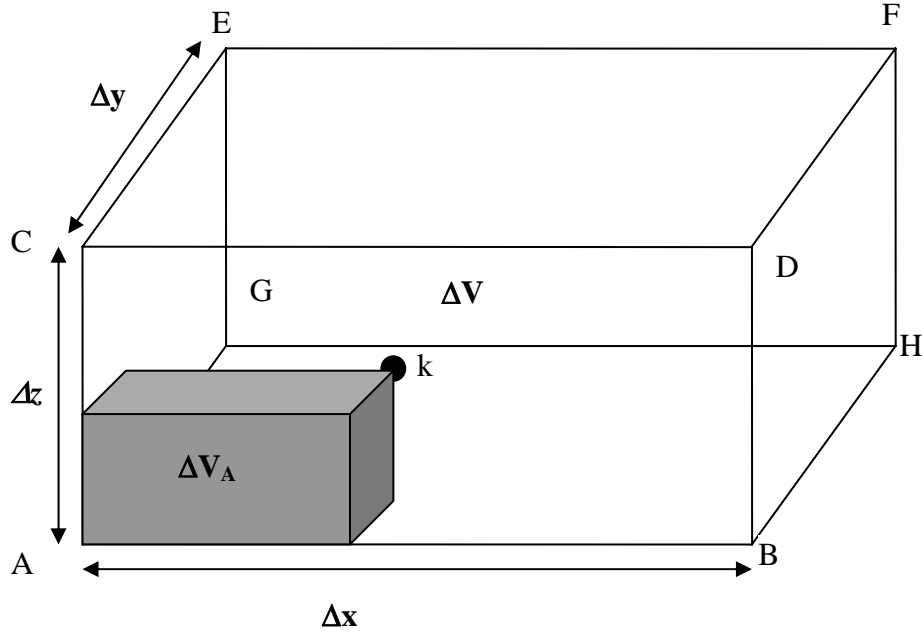


Fig. II-4 : Cellule élémentaire en forme de parallélépipède pour l'interpolation au point k d'un champ électrique aux bords de la cellule

Le coefficient de pondération par exemple du point F au point k (C_F) est le rapport volumique $\Delta V_A / \Delta V$. l'amplitude du champ électrique calculé au point F sur la charge située au point k est donné par l'expression suivante :

$$E_{Fk} = \frac{|x_A - x_k| |y_A - y_k| |z_A - z_k|}{\Delta x \Delta y \Delta z} E_F \quad (\text{II-9})$$

De même manière on calcule l'effet du champ électrique des points A, B, C, D, E, G, H sur la charge située au point k .

Dans le cas d'une symétrie de révolution (cas d'une géométrie cylindrique figure II-5).

Maintenant, l'effet total du champ électrique sur une charge située au point k est la somme vectorielle des effets créés par les points adjacents. Par exemple dans le premier cas, les différentes composantes du champ électrique au point k (E_{xk} , E_{yk} , E_{zk}) sont données par la relation suivante :

$$\begin{aligned} E_{xk} &= \sum_{i \in A, B, \dots, H} C_i E_{xi} \\ E_{yk} &= \sum_{i \in A, B, \dots, H} C_i E_{yi} \\ E_{zk} &= \sum_{i \in A, B, \dots, H} C_i E_{zi} \end{aligned} \quad (\text{II-12})$$

où C_i ($i = A, B, \dots, H$) sont les coefficients de pondération des point (A, B, \dots, H), et E_{xi} ($i = A, B, \dots, H$), E_{yi} ($i = A, B, \dots, H$), E_{zi} ($i = A, B, \dots, H$) sont respectivement les composantes du champ électrique calculé aux points (A, B, \dots, H).

II.3.2 Résolution de l'équation de Poisson

Le traitement auto-cohérent du transport des particules chargées dans les décharges électriques radiofréquences est assuré par le couplage avec l'équation de Poisson. Le champ électrique est fortement lié à la fois à la tension externe appliquée (champ géométrique) et du déséquilibre de la neutralité dû à la différence de mobilités entre les différents espèces du milieu dans le volume de décharge (champ de charges d'espace). Ce champ électrique s'écrit :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\mathbf{grad} V(\mathbf{r}) \quad (\text{II-13})$$

où $V(\mathbf{r})$ est le potentiel calculé correspondant au sein de la décharge en résolvant l'équation de Poisson. En supposant qu'il existe dans le plasma des électrons avec des ions positifs et négatifs mono-chargés, ce potentiel doit vérifier l'équation suivante :

$$\Delta V(\mathbf{r}) = -\frac{e}{\epsilon_0} \left(\sum_p n_p - \sum_n n_n - n_e \right) \quad (\text{II-14})$$

e , ϵ_0 sont respectivement la valeur absolue de la charge élémentaire et la permittivité diélectrique du vide. n_p , n_n , n_e sont respectivement la densité d'ions négatifs de type n, la densité d'ions positifs de type p et la densité d'électrons.

II.3.2.1 Modèle unidimensionnel (décharge symétrique)

Dans ce modèle (1D3V), le champ électrique est calculé analytiquement sans résoudre l'équation de Poisson. Le champ au point x est donné par la relation:

$$E(x) = \int_0^x \frac{\rho(x)}{\epsilon_0} dx \quad (\text{II-15})$$

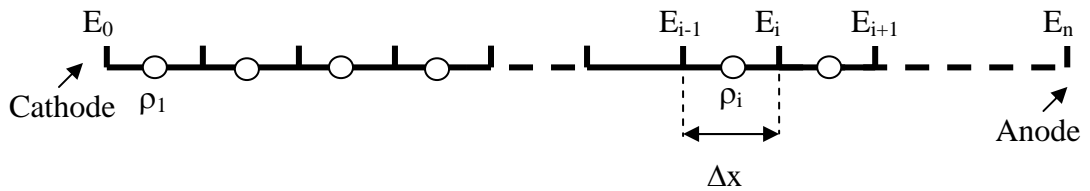
$E(x)$ et $\rho(x)$: sont respectivement, le champ électrique et la densité nette de charge au point x . L'intégrale est calculée en fonction de la condition à la limite $E(x=0)$, cette condition doit vérifier l'équation suivante :

$$-\int_0^d E(x) dx = V_a - V_c \quad (\text{II-16})$$

V_a : la tension anodique (considérée nulle), V_c : la tension cathodique en appliquant une tension radiofréquence et d : la distance inter-électrode.

Dans ce qui suit nous allons exposer l'algorithme de calcul du champ électrique dans le cas unidimensionnel, en détaillant les différentes étapes de calcul.

II.3.2.1.1 Algorithme de calcul du champ électrique



L'intervalle inter-électrode est divisé en n cellule identique. Le champ électrique est calculé dans les nœuds. Tandis que, la densité nette de charge aux centres des cellules. L'algorithme de calcul de champ électrique est comme suit :

Etape 1 : On considère $E_0 = 0$

Etape 2 : On calcule le champ électrique à chaque nœud (i), ($i = 1, \dots, n$)

$$E_i = E_{i-1} + \frac{\rho_i}{\epsilon_0} \Delta x \quad (\text{II-17})$$

Etape 3 : L'intégrale de ce champ sur l'axe de décharge doit satisfaire les conditions aux limites. En intégrant par la méthode trapézoïdale, le champ à la cathode est donné par l'expression suivante :

$$E_0 = \left(\frac{V_{rf}(t)}{\Delta x} - \sum_{i=1}^n E_i + \frac{E_n}{2} \right) \frac{2}{2n+1} \quad (\text{II-18})$$

Etape 4 : On recalcule le champ électrique dans chaque nœud où il sera décalé par E_0 ($E_i = E_i + E_0$ voir la figure II-6).

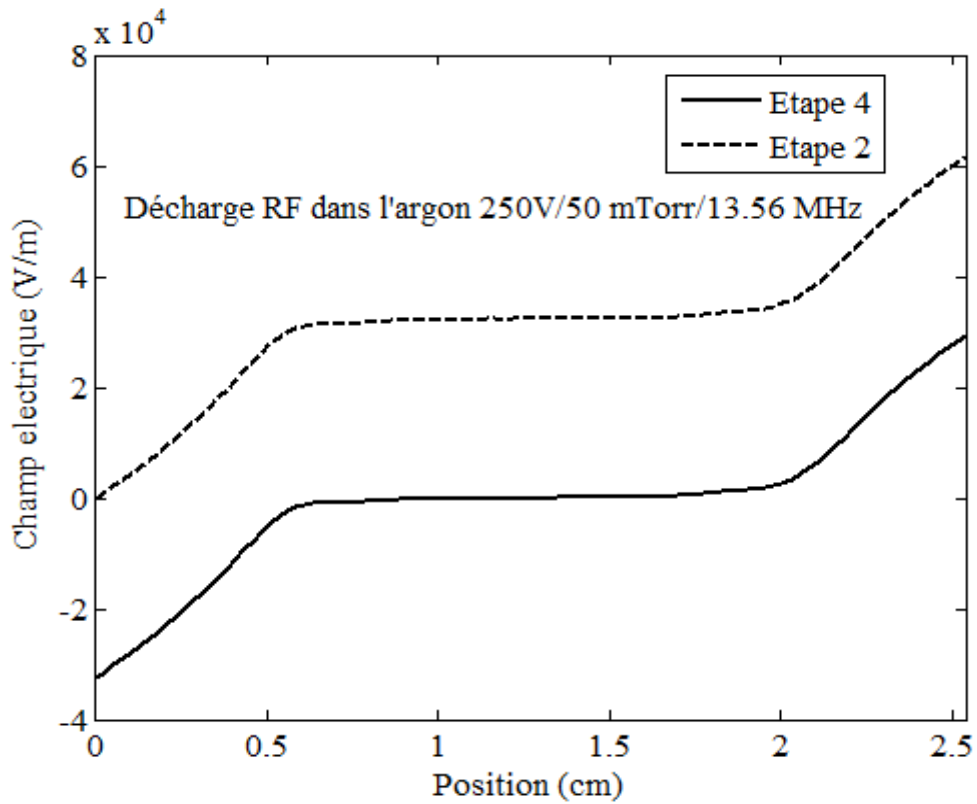


Fig. II-6 : Représentation du champ électrique calculé à l'étape 2 et l'étape 4

Si on veut connaître l'évolution de la distribution du potentiel, il suffit d'intégrer le champ électrique suivant l'axe de décharge en utilisant par exemple la méthode de Simpson. Dans ce cas, on obtient pour le potentiel pour un chaque nœud donné du maillage :

$$V_i = V_{i-1} - \frac{\Delta x}{6} (E_{i-1} + 4E_i + E_{i+1}) \quad \text{avec} \quad V_0 = V_{rf} \quad (\text{II-19})$$

II.3.2.2 Modèle multidimensionnel (décharge asymétrique)

Pour une décharge asymétrique le modèle unidimensionnel n'est plus valable, il est nécessaire de passer au modèle multidimensionnel (deux dimensions) ou (trois dimensions) selon la géométrie du réacteur plasma. Dans ce travail de recherche, la géométrie du réacteur est considérée cylindrique, le schéma de ce réacteur est montré sur la figure II-7 avec une électrode qui est reliée directement à la masse. L'autre électrode est reliée à un générateur RF à travers une capacité de blocage. Avec ce type de couplage, la tension continue d'auto-polarisation apparaît automatiquement mais elle dépend fortement de la géométrie des électrodes.

Avec la symétrie de révolution choisie, l'équation de Poisson est à résoudre en géométrie 2D (r,z). Pour avoir un schéma numérique conservatif (volume élémentaire constant), le pas de discrétisation est considéré constant suivant l'axe de décharge (z) et variable suivant l'axe radial (r).

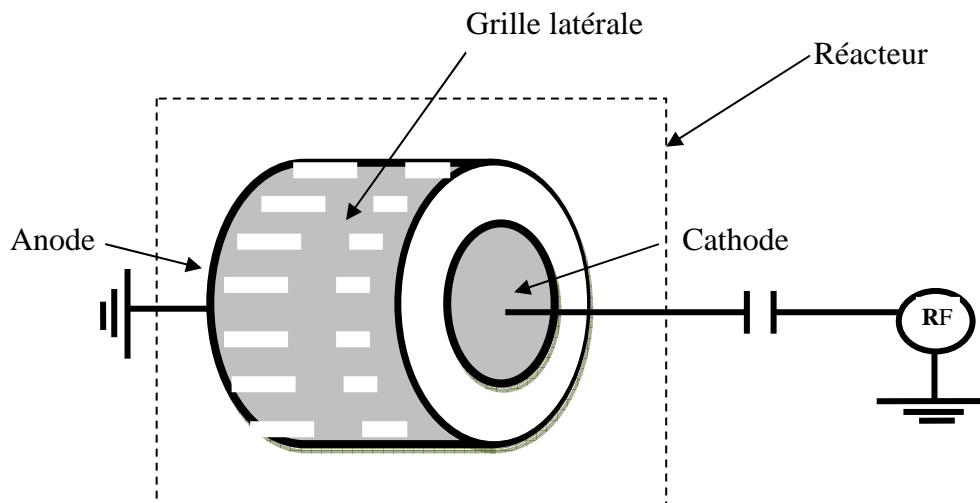


Fig. II-7 : Schéma du réacteur simulé

La discrétisation utilisée pour la résolution de l'équation de Poisson en géométrie 2D cylindrique r, z est illustrée la figure suivante :

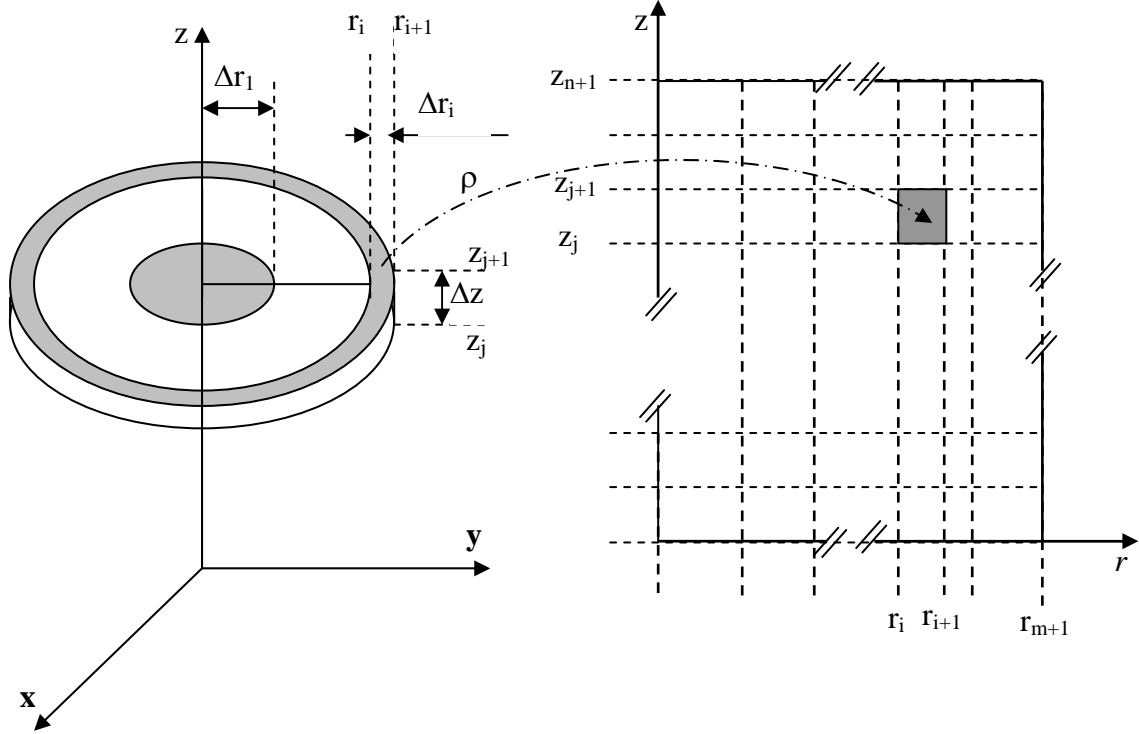


Fig. II-8 : Schéma de discrétisation du domaine de simulation ($n \times m$ cellules)

$$\Delta z = \frac{d}{n}; \Delta r_1 = \sqrt{\frac{R^2}{m}}; \Delta r_i = \sqrt{(i+1)\Delta r_1^2} - \sqrt{i\Delta r_1^2}; r_i = \sqrt{(i+1)\Delta r_1^2}$$

où d et R : sont respectivement la distance inter-électrode et le rayon du réacteur.

Pour calculer le champ électrique aux nœuds, on calcule tout d'abord le potentiel à ces nœuds en résolvant l'équation de Poisson par une méthode itérative (méthode de Gauss Seidel dite de relaxation).

$$\Delta V = -\frac{\rho}{\epsilon_0} = -\frac{e}{\epsilon_0} \left(\sum_p n_p - \sum_n n_n - n_e \right) \quad (\text{II-20})$$

Le premier terme de cette équation (Laplacien) peut s'écrire en coordonnées cylindriques:

$$\Delta V = \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} + \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \quad (\text{II-21})$$

Les bilans de densités de charge nette sont calculés aux centres des cellules. Pour connaître, le bilan équivalent au nœud (c'est à dire au bord) commun (i,j) entre deux cellules contigües, on multiplie chaque densité par son poids d'interpolation, ce dernier est dépend de la géométrie des cellules (figure II.9).

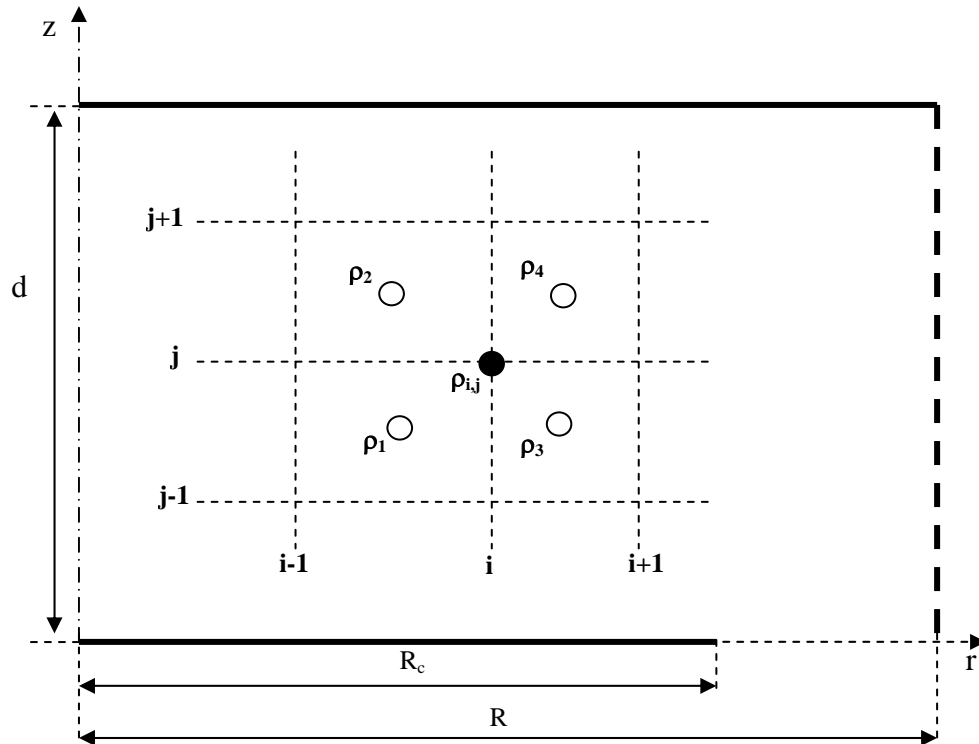


Fig. II-9 : Schéma montrant les densités de la charge nette dans les 4 cellules adjacentes au nœud (i,j).

$$\begin{aligned} \rho_{i,j} &= p_1 \cdot \rho_1 + p_2 \cdot \rho_2 + p_3 \cdot \rho_3 + p_4 \cdot \rho_4 \\ p_1 = p_2 &= \frac{1}{2} \frac{\Delta r_i}{\Delta r_i + \Delta r_{i-1}} \\ p_3 = p_4 &= \frac{1}{2} \frac{\Delta r_{i-1}}{\Delta r_i + \Delta r_{i-1}} \end{aligned} \quad (\text{II-22})$$

En résumé, la discrétisation de l'équation de Poisson autour du point (i,j) est s'écrit :

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{r_i} \frac{V_{i+1,j} - V_{i-1,j}}{\Delta r_i + \Delta r_{i-1}} + \frac{\Delta r_{i-1} V_{i+1,j} + \Delta r_i V_{i-1,j} - (\Delta r_i + \Delta r_{i-1}) V_{i,j}}{\Delta r_i^2 \Delta r_{i-1}} \\
& + \frac{V_{i,j+1} - 2V_{i,j} + V_{i,j-1}}{\Delta z^2} = - \frac{\rho_{i,j}}{\epsilon_0}
\end{aligned} \tag{II-23}$$

II.3.2.2.1 Conditions aux limites

En raison de la symétrie de révolution, la résolution se fait dans le demi-espace r, z en supposant qu'il y a continuité du potentiel au centre du cylindre. Ce qui veut dire que $\frac{\partial V}{\partial r} = 0$ le long de l'axe Oz.

À la grille latérale et l'anode ce potentiel est considéré nul. Par contre, la cathode est soumise au potentiel (V_C) de la source radiofréquence plus le potentiel d'auto-polarisation. $V_C = V_{rf} + V_{dc}$. Au point (r) entre la cathode et la grille latérale le potentiel est donné par l'expression :

$$V(r) = V_c + V_{dc} - \frac{\ln\left(\frac{r}{R_c}\right)}{\ln\left(\frac{R}{R_c}\right)} \tag{II-24}$$

où R_c est le rayon de la cathode

II.3.2.2.2 Calcul du champ électrique

Les composantes du champ électrique axial et radial sont calculées à partir du gradient du potentiel qu'on vient de calculer.

1- **Aux nœuds :**

$$\begin{aligned}
E_{z_{ij}} &= - \frac{V_{i,j+1} - V_{i,j-1}}{2\Delta z}, i=2..m, j=2..n \\
E_{r_{ij}} &= - \frac{V_{i+1,j} - V_{i-1,j}}{\Delta r_i + \Delta r_{i-1}}, i=2..m, j=2..n
\end{aligned} \tag{II-25}$$

2- A la cathode

$$E_{z,i,1} = - \frac{-3V_{i,1} + 4V_{i,2} - V_{i,3}}{2\Delta Z} \quad (II-26)$$

$$E_{r,i,1} = 0$$

3- A l'anode

$$E_{z,i,n+1} = \frac{-3V_{i,n+1} + 4V_{i,n} - V_{i,n-1}}{2\Delta Z} \quad i=1..m+1 \quad (II-27)$$

$$E_{r,i,n} = 0$$

4- A la grille latérale

$$E_{z,m+1,j} = 0$$

$$E_{r,m+1,j} = \frac{-3V_{m+1,j} + 4V_{m,j} - V_{m-1,j}}{\Delta r_i + \Delta r_{i-1}} \quad j=1..n+1 \quad (II-28)$$

5- Au centre du cylindre

$$E_{z,1,j} = \frac{V_{j+1} - V_{j-1}}{2\Delta z} \quad j=1..n \quad (II-29)$$

$$E_{r,1,j} = 0$$

II.4 Traitement des collisions

Ce paragraphe est consacré à la méthode de Monte Carlo utilisée pour le traitement des collisions dans notre approche particulaire développée pour étudier le transport des particules chargées dans un gaz sous l'action d'un champ électrique.

On commence par un rappel sur les nombres pseudo-aléatoires absolument nécessaires à la technique de Monte Carlo pour connaître le gaz avec lequel s'effectue la collision dans le cas des mélanges, pour le calcul des probabilités de collision, pour déterminer la nature de la collision, pour connaître les angles de déviation et la répartition de l'énergie entre la

particule diffusé et la particule cible après le choc, etc.. Dans ce paragraphe, on explicite aussi le calcul des probabilités de collisions électron/gaz ou ions :gaz qui peut être effectué par la méthode de libre parcours ou par la méthode du temps de vol libre.

II.4.1 Nombres aléatoires

Les nombres aléatoires sont générés grâce à des algorithmes simples (*Press* [Pr-1], *Marsaglia* [Ma-1], *Matsumoto* [Ma-2], *Park* [Pa-1]) qui permettent de créer une séquence de nombres réels compris entre 0 et 1. Cette séquence est assimilée à une suite $\{R_i\}$ de nombres pseudo-aléatoires qui sont uniformément distribués dans l'intervalle $[0,1]$. L'utilisation de cette suite permet de sélectionner un évènement à partir d'une loi de probabilité $p(x)$, continue ou discrète, reliée au phénomène physique que l'on cherche à simuler (phénomène stochastique). Il faut ainsi, dans le cas où cette loi de probabilité est continue, effectuer une transformation de la distribution uniforme sur l'intervalle $[0,1]$ en une distribution quelconque sur un intervalle $[a,b]$.

Si $p(x)$ est normalisée sur l'intervalle $[a,b]$, c'est à dire si :

$$\int_a^b p(x) dx = 1 \quad (\text{II-30})$$

Il est alors possible de déterminer le nombre réel X_i tel que :

$$\int_0^{R_i} u(x) dx = \int_a^{X_i} p(x) dx = R_i \quad (\text{II-31})$$

$u(x)$ est une distribution uniforme normalisée à 1 dans l'intervalle $[0, 1]$ incluant les nombres pseudo-aléatoires R_i obtenus par tirages successifs. Comme la densité de probabilité $p(x)$ est positive, à chaque nombre R_i correspond un nombre X_i unique. L'inconnue X_i du problème physique sera déterminée grâce à la relation précédente.

Dans le cas où la loi de probabilité $p(e_i)$ du phénomène physique est une loi discrète, elle est représentée par la relation :

$$\sum_{i=1}^n p(e_i) = 1 \quad (\text{II-32})$$

e_i , est l'événement d'indice i et n est le nombre d'événements possibles. L'événement e_j aura lieu si l'inégalité suivante est vérifiée :

$$\sum_{k=1}^{j-1} p(e_k) < R_i \leq \sum_{k=1}^j p(e_k) \quad (\text{II-33})$$

Il existe plusieurs algorithmes de génération de nombre pseudo-aléatoires. Dans ce travail, nous avons utilisé *la fonction Fortran Ran* (Press [Pr-1]) basée sur la technique de congruences multiplicatives. Il est à noter que cette technique nécessite la fixation arbitraire d'un nombre entier, appelé germe, et qu'à ce germe correspond une séquence de nombres aléatoires. Tout changement de cette séquence nécessite de changer de germe initial.

II.4.2 Calcul des probabilités de collision

Le calcul des probabilités de collisions électron/gaz ou ion gaz nécessite la résolution d'une équation intégrale de type II-31 où l'inconnue (temps de vol ou libre parcours) est la borne supérieure de l'intégrale. Le calcul des probabilités de collision électron/gaz ou ion gaz est un calcul qui est effectué dans tout code particulière un très grand nombre de fois (plusieurs millions d'opérations) pour avoir des résultats avec une précision acceptable en terme de limitation des fluctuations statistiques. Il est donc absolument indispensable de faire ce calcul clé de la manière la plus optimale possible. Il est important de souligner que le calcul des probabilités de collision peut être conduit selon deux approches distinctes en se basant sur le calcul du temps de vol libre en utilisant les fréquences de collision ou bien sur le calcul du libre parcours en utilisant les sections efficaces de collision. Dans le cas du calcul à partir du temps de vol libre, afin d'optimiser les temps de calcul de probabilité de collision, Skallerud [Sk-1] a introduit en 1968 la notion de collision nulle ou fictive. Cette dernière est ajoutée aux autres processus collisionnels réels élastiques et inélastiques de telle sorte que la fréquence totale de collision soit toujours une constante en fonction de l'énergie. Généralement, la valeur constante qui est choisie est la valeur maximale de la fréquence totale collision (Yousfi [Yo-1]).

Dans le cas du calcul à partir du libre parcours, les techniques utilisées sont en principe plus pénalisantes en temps de calcul car cela nécessite le tirage de deux nombres aléatoires pour déterminer l'occurrence de collision (Itoh [It-1], Herec [He-1]).

Dans ce travail, on a testé et comparé pour le traitement des collisions les deux méthodes de calcul en utilisant en particulier une version optimisée pour la méthode de calcul des probabilités de collision à partir du libre parcours. La comparaison entre ces deux méthodes est déjà publiée [Be-2].

II.4.2.1 Méthode du libre parcours

Dans le cas où une particule chargée effectue N types de collisions (une collision de type élastique et plusieurs collisions de type inélastique), la section efficace totale est donnée par la relation suivante :

$$\sigma_T(\varepsilon) = \sum_{i=1}^N \sigma_i(\varepsilon) \quad (\text{II-34})$$

ε : est l'énergie cinétique de particule incidente et $\sigma_i(\varepsilon)$: est la section efficace de la collision de type i. Le libre parcours entre deux collisions dépend de la densité des neutres $n(r)$ au point r et l'énergie de la particule incidente.

$$\lambda_{vol}(\varepsilon) = \frac{1}{n(r) \cdot \sigma_T(\varepsilon)} \quad (\text{II-35})$$

Soit $P(s)$ la probabilité pour que la particule se déplace sans effectuer de collision, la probabilité de collision au point s est donnée par la relation suivante:

$$1 - P(s) = 1 - \exp\left(-\int_0^{s_{lp}} n(s) \sigma_T(\varepsilon) ds\right) \quad (\text{II-36})$$

s : est la distance parcourue après la dernière collision et l'inconnue S_{lp} est la position du choc. Pour déterminer la distance S_{lp} où la particule va effectuer une collision, il est nécessaire de calculer à chaque pas en temps durant le mouvement de la particule sous l'action du champ, la section efficace de collision car l'énergie de la particule varie avec le temps. Puis, on doit intégrer l'équation (II-36) le long de la trajectoire de la particule. Cela nécessite un temps de calcul non négligeable parce que la solution de l'équation (II-36) n'est pas analytique dans le cas des gaz réels à cause de la section efficace totale qui ne varie pas simplement en fonction de l'énergie. Pour réduire les temps de calcul s_{lp} , on

introduit les collisions nulles (voir figure II.10). Dans ce cas, le libre parcours minimal pour toutes les collisions que soit les collisions réelles ou fictives est donné par la relation suivante :

$$\lambda_{\min} = \frac{1}{\max_{r,\epsilon} \{ n(r) \cdot \sigma_T(\epsilon) \}} \quad (\text{II-37})$$

Dans le cas où la distribution des neutres est uniforme, ce qui est vrai dans les plasmas faiblement ou partiellement ionisé qui sont étudiés dans ce travail, l'équation (II-37) devient :

$$\lambda_{\min} = \frac{1}{n \cdot \sigma_{T,\max}} \quad (\text{II-38})$$

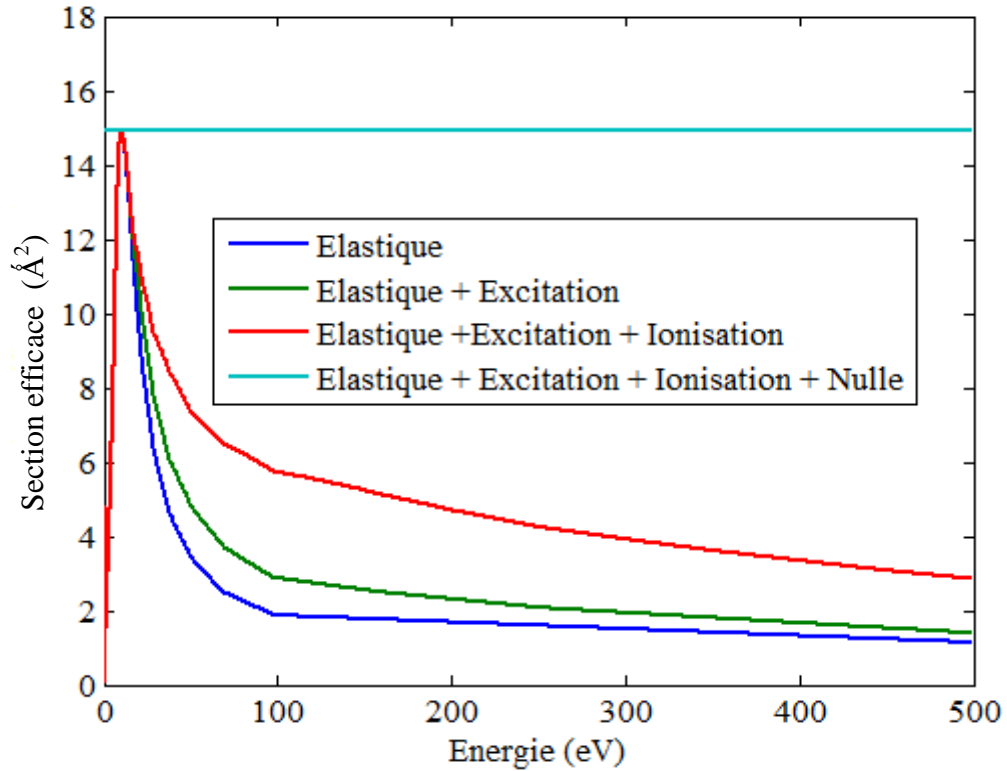


Fig. II-10 : Sections efficaces de collision électron-Argon avec les collisions nulles

Pour obtenir la distance parcourue sans collision S_{lp} , c'est à dire la distance où la collision sera effectuée, on pose $1-P(s) = R_{lp}$, avec R_{lp} est un nombre aléatoire compris entre 0 et 1. L'équation (II-36) donne :

$$s_{lp} = -\lambda_{\min} \ln(1 - R_{lp}) \quad (\text{II-39})$$

Pour chaque particule, on calcule le libre parcours S_{lp} à partir d'un tirage d'un nombre aléatoire R_{lp} . La collision après ce libre parcours peut être réelle ou fictive. Pour déterminer le type de collision, on représente les collisions nulles par une section efficace additionnelle σ_{nulle} , ce qui donne :

$$\begin{cases} \frac{1}{\lambda_{\min}} = n \cdot (\sigma_1 + \sigma_2 + \dots + \sigma_N + \sigma_{\text{nulle}}) \\ \quad = \frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} + \dots + \frac{1}{\lambda_N} + \frac{1}{\lambda_{\text{nulle}}} \\ 1 = \frac{\lambda_{\min}}{\lambda_1} + \frac{\lambda_{\min}}{\lambda_2} + \dots + \frac{\lambda_{\min}}{\lambda_N} + \frac{\lambda_{\min}}{\lambda_{\text{nulle}}} \end{cases} \quad (\text{II-40})$$

La fraction de probabilité P_i de chaque type de collision est donnée par la relation suivante :

$$P_i = \frac{\lambda_{\min}}{\lambda_i} = \frac{\sigma_i(\varepsilon)}{\sigma_{T,\max}} \quad (\text{II-41})$$

$$\begin{cases} 0 \leq R_{\text{col}} < \frac{\sigma_1}{\sigma_{T,\max}} & \text{collision de type 1} \\ \frac{\sigma_1}{\sigma_{T,\max}} \leq R_{\text{col}} < \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{\sigma_{T,\max}} & \text{collision de type 2} \\ \dots\dots\dots \\ \frac{\sum_{i=1}^N \sigma_i}{\sigma_{T,\max}} < R_{\text{col}} & \text{collision nulle} \end{cases} \quad (\text{II-42})$$

R_{col} : est un nombre aléatoire compris entre 0 et 1.

Dans le cas d'un mélange de m gaz (par exemple gaz $G1$, gaz $G2, \dots, Gm$). La section efficace totale de collision est :

$$\sigma_T(\varepsilon) = p_1 \cdot \sigma_{T,G1}(\varepsilon) + p_2 \cdot \sigma_{T,G2}(\varepsilon) + \dots + p_m \cdot \sigma_{T,Gm}(\varepsilon) \quad (\text{II-43})$$

p_j est le rapport de la pression partielle du gaz G_j à la pression totale. La probabilité de chaque type de collision i avec le gaz j (caractérisée par sa section efficace $\sigma_{i,j}$) est donnée par la relation suivante :

$$P_{ij} = \frac{p_j \cdot \sigma_{i,j}}{\max \{ \sigma_T(\varepsilon) \}} \quad (\text{II-44})$$

II.4.2.2 Méthode de Temps de vol libre

Cette méthode est basée sur le calcul des fréquences de collision et non des sections efficaces de collision. La fréquence de collision est fonction de la densité des neutres $n(r)$, la section efficace totale $\sigma_T(\varepsilon)$ et l'énergie relative de la particule projectile.

$$v(r, \varepsilon) = n(r) \cdot \sigma_T(\varepsilon) \cdot \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \quad (\text{II-45})$$

m est la masse de la particule projectile et ε son énergie relative. La probabilité collision après un temps de vol t_v est donnée par l'expression suivante :

$$1 - P(t_v) = 1 - \exp\left(-\int_0^{t_v} v_T(\varepsilon) dt\right) \quad (\text{II-46})$$

Pour déterminer le temps de vol libre, il faut intégrer l'équation (II-46) qui dans le cas général n'a pas de solution analytique parce que la fréquence de collision est une fonction quelconque de l'énergie de la particule projectile qui varie en fonction du temps. Pour optimiser les temps de calcul, on introduit la notion de collision nulle correspondant à une fréquence additionnelle choisie de telle sorte que la fréquence totale de collision soit toujours constante quelque soit l'énergie. Cette constante est en général égale à la fréquence totale maximale de collision réelle v_{\max} . La figure II-11 montre le choix de la fréquence de collision totale maximale des électrons dans l'argon.

Dans ce cas, le temps de vol libre s'écrit :

$$t_{vol} = -\frac{\ln(1 - R_{vol})}{v_{\max}} \quad (\text{II-47})$$

R_{vol} est un nombre aléatoire uniformément distribué entre 0 et 1. La fraction de probabilité de chaque type de collision est donnée par :

$$P_i = \frac{v_i}{v_{max}} \quad (II-48)$$

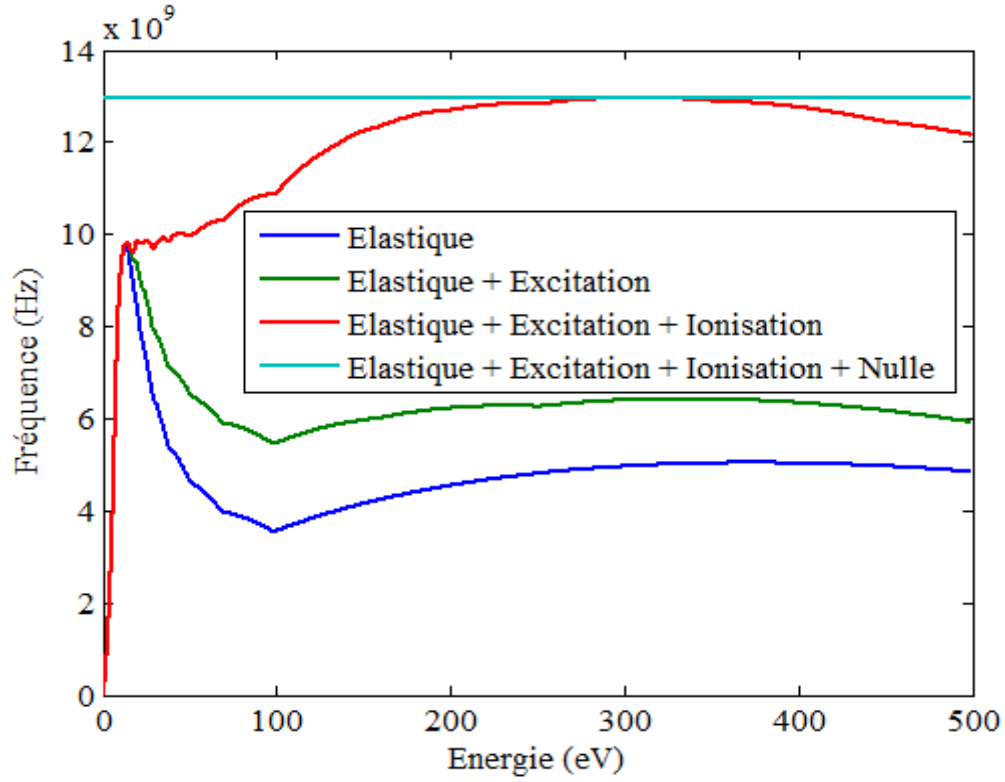


Fig. II-11 : Fréquence de collision électron-Argon neutre pour une pression de 1 Torr

$$\left\{ \begin{array}{ll} 0 \leq R_{col} < \frac{v_1}{v_{max}} & \text{collision de type 1} \\ \frac{v_1}{v_{max}} \leq R_{col} < \frac{v_1+v_2}{v_{max}} & \text{collision de type 2} \\ \dots\dots\dots & \\ \frac{\sum_{i=1}^N v_i}{v_{max}} < R_{col} & \text{collision nulle} \end{array} \right. \quad (II-49)$$

où R_{col} : est un nombre aléatoire compris entre 0 et 1.

De même façon que dans le cas du libre parcours, dans le cas d'un mélange de m gaz (par exemple gaz G_1 , gaz G_2, \dots, G_m). La fréquence totale de collision est :

$$v_{\max} = \max \left\{ \sum_{j=1}^m n_j(r) \cdot \sigma_{T,Gj}(\varepsilon) \cdot \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m_p}} \right\} \quad (\text{II-50})$$

$n_j(r)$ est la densité du gaz G_j , ε : l'énergie de la particule projectile et m_p sa masse. Si le mélange est uniforme $n_j(r) = p_j \cdot n$ (n : la densité totale de G_1, G_2, \dots, G_m), la relation précédente peut s'écrire:

$$v_{\max} = n \cdot \max \left\{ \sum_{j=1}^m p_j \cdot \sigma_{T,Gj}(\varepsilon) \cdot \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m_p}} \right\} \quad (\text{II-51})$$

Enfin, la probabilité de chaque type de collision i avec le gaz G_j (caractérisée par sa fréquence $v_{i,j}$) peut s'écrire :

$$P_{i,j} = \frac{p_j \cdot v_{i,j}}{v_{\max}} \quad (\text{II-52})$$

II.4.3 Vitesse des particules cible et projectile

Pour déterminer les probabilités de collisions et la nature de la collision est nécessaire de connaître la vitesse des particules cible et projectile.

II.4.3.1 Vitesse de particule cible

Les vitesses des particules cibles (atome ou molécules) du gaz peuvent avoir une influence non négligeable sur la cinétique des particules incidentes notamment lorsque l'énergie ou la masse du projectile et de la cible sont du même ordre de grandeur (cas des électrons à faibles champs et surtout cas des ions). On peut supposer avec une bonne approximation que les particules cibles (c'est-à-dire les atomes ou les molécules du gaz) sont immobiles dans le cas des collisions électron-gaz. En revanche, dans le cas des collisions ion-neutre, les neutres du gaz cible sont considérés mobiles avec une distribution maxwellienne à la température du gaz. La fonction de distribution des vitesses des

particules de masse m_c suivant l'axe azimuthal (r) (par exemple) est donnée par la forme suivante :

$$f(v_r) = \left(\frac{m_c}{2\pi k_B T} \right)^2 \exp \left[-\frac{m_c (v_r^2)}{2 k_B T} \right] \quad (\text{II-53})$$

$v_r^2 = v_x^2 + v_y^2$. Le module v_r de la vitesse de la particule cible est choisi par tirage d'un nombre aléatoire R_1 uniformément réparti entre 0 et 1 :

$$R_1 = \frac{\int_0^{v_r} f(v_r) \cdot 2 \cdot \pi \cdot v_r \cdot dv_r}{\int_0^\infty f(v_r) \cdot 2 \cdot \pi \cdot v_r \cdot dv_r} \quad (\text{II-54})$$

Ce qui donne pour v_r :

$$\begin{aligned} v_r &= \sqrt{-2k_B T \log(R_1)} \\ \text{avec:} & \\ v_x &= v_r \cdot \cos(\psi) \\ v_y &= v_r \cdot \sin(\psi) \end{aligned} \quad (\text{II-55})$$

L'angle azimuthal est également obtenu à l'aide d'un tirage d'un nombre aléatoire R_2 compris entre 0 et 1 : $\Psi = 2\pi \cdot R_2$

La composante v_z peut être déterminée ensuite de la même manière.

Les composantes du vecteur vitesse du gaz cible suivant les axes cartésiennes x, y, z sont données, dans le cas d'une distribution maxwellienne du gaz à la température T , par les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} v_x &= \sqrt{-2k_B T \log(R_1)} \cos(2\pi R_2) \\ v_y &= \sqrt{-2k_B T \log(R_1)} \sin(2\pi R_2) \\ v_z &= \sqrt{-2k_B T \log(R_3)} \sin(2\pi R_4) \end{aligned} \quad (\text{II-56})$$

R_1, R_2, R_3, R_4 des nombres aléatoires distribués uniformément entre 0 et 1 et k_B : la constante de Boltzmann.

II.4.3.2 Vitesse de particule projectile après collision

Avant le choc, la vitesse de la particule projectile (électrons et ions) est obtenue à partir de l'équation de la dynamique de mécanique classique tenant compte de l'accélération de la particule chargée par le champ électrique.

Juste après le choc, dans le cas de collision nulle, la vitesse de la particule sera inchangée, la particule continue son mouvement dans la même trajectoire. En revanche, dans le cas d'une collision réelle, la vitesse de la particule après la collision dépend du type de collision effectuée. Pour déterminer cette vitesse, on commence par écrire l'équation de la quantité du mouvement dans le repère de laboratoire.

$$m_p \vec{v}_p + m_c \vec{v}_c = m_p \vec{v}_p' + m_c \vec{v}_c' \quad (\text{II-57})$$

m_p, v_p et m_c, v_c sont respectivement la masse et la vitesse de la particule projectile, la masse et la vitesse de la particule cible juste avant la collision. v_p' et v_c' : sont respectivement la vitesse de la particule projectile et la vitesse de la particule cible juste après la collision.

La vitesse de chaque particule après la collision, dans le cas où il y a conservation de l'énergie au cours de la collision (c'est-à-dire en présence d'un choc élastique) peuvent s'écrire comme suit :

$$\begin{aligned} \vec{v}_p' &= \frac{m_p}{m_p + m_c} \vec{v}_p + \frac{m_c}{m_p + m_c} \vec{v}_c + \frac{m_c}{m_p + m_c} \vec{v}_r' \\ \vec{v}_c' &= \frac{m_p}{m_p + m_c} \vec{v}_p + \frac{m_c}{m_p + m_c} \vec{v}_c - \frac{m_p}{m_p + m_c} \vec{v}_r' \end{aligned} \quad (\text{II-58})$$

v_r' est l'énergie relative après la collision, avant la collision s'écrit $\vec{v}_r = \vec{v}_p - \vec{v}_c$

La figure II-12 montre une représentation schématique de la vitesse relative d'une particule chargée (électron ou ion) avant et après la collision dans le référentiel du laboratoire (x,y,z) et du centre de masse (x',y',z').

θ et φ sont respectivement les angles polaire et azimutal du vecteur vitesse relative dans le repère de laboratoire. Les angles χ et ψ sont les angles polaire et azimutal dans le repère du centre de masse. La détermination de ces derniers angles se fait par simple tirage de deux nombre aléatoire (R_χ et R_ψ) distribués uniformément entre 0 et 1. L'angle azimutal est considéré isotrope quelque que soit le type de projectile (ion ou électron). Par contre, l'angle polaire est supposé isotrope dans le cas des ions et fonction de l'énergie ε dans le cas des électrons (Vahedi [Va-1]).

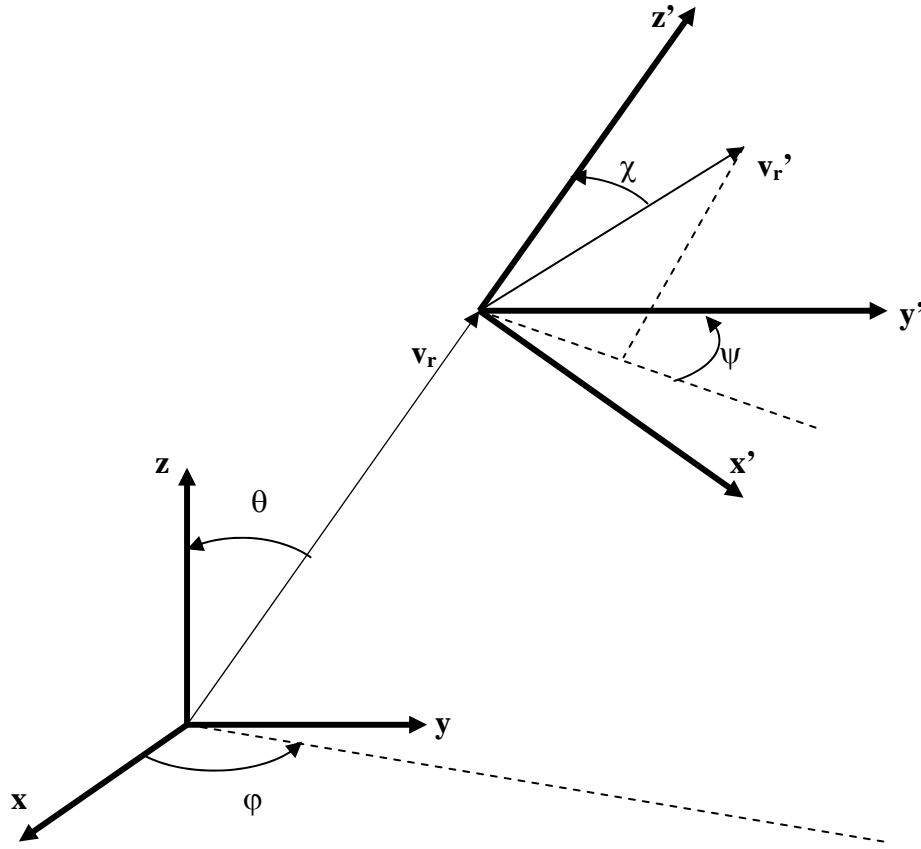


Fig. II-12 : Représentation schématique de la vitesse relative avant et après la collision dans les référentiels du laboratoire et du centre de masse

$$\begin{aligned}
 \psi &= 2\pi R_\psi \\
 \chi &= \text{acos}(1 - 2R_\chi) \text{ cas des ions} \\
 \chi &= \text{acos}\left(\frac{2 + \varepsilon - 2(1 + \varepsilon)^{R_\chi}}{\varepsilon}\right) \text{ cas des électrons}
 \end{aligned}
 \tag{II-59}$$

La détermination des composantes des vitesses après la collision dans le repère du laboratoire se fait, en utilisant la transformation classique d'Euler plus de détails voir (Yousfi [Yo-1]).

$$\begin{pmatrix} v'_{rx} \\ v'_{ry} \\ v'_{rz} \end{pmatrix} = v_r \begin{pmatrix} \cos\chi \sin\theta \cos\varphi - \sin\chi \sin\psi \sin\varphi + \sin\chi \cos\psi \cos\theta \cos\varphi \\ \cos\chi \sin\theta \sin\varphi + \sin\chi \sin\psi \cos\varphi + \sin\chi \cos\psi \sin\theta \cos\varphi \\ \cos\chi \cos\theta - \sin\chi \cos\psi \sin\theta \end{pmatrix} \quad (\text{II-60})$$

Dans le cas où l'énergie n'est pas conservée au cours de la collision (choc inélastique), la perte d'énergie de la particule projectile est supposée uniformément répartie sur les trois composantes de sa vitesse. Si η représente le facteur de perte en vitesse, et si $\Delta\epsilon$ est l'énergie perdue durant la collision, alors la nouvelle vitesse avant la déviation s'écrit :

$$\vec{v}_{pp} = \eta \vec{v}_p \quad (\text{II-61})$$

v_{pp} la nouvelle vitesse de la particule projectile avant la déviation dans le repère du centre de masse avec :

$$\eta = \sqrt{1 - \frac{2 \Delta\epsilon}{m_p v_p^2}} \quad (\text{II-62})$$

II.4.4 Processus collisionnels considérés

II.4.4.1 Collision élastique

Par définition lors d'une collision élastique, l'énergie interne des particules entrent en collision ne subit aucune modification. Il y a simplement un changement de direction des particules, avec une redistribution des énergies de translation entre les deux. Ceci se traduit par particules la conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie cinétique.

Dans le cas où le gaz cible est supposé être au repos avant la collision, il est possible de relier la fraction d'énergie conservée par la particule incidente lors de la collision, à l'angle de déviation χ par la relation suivante :

$$\frac{\varepsilon_p'}{\varepsilon_p} = 1 + 2 \frac{m_p m_c}{(m_p + m_c)^2} [\cos \chi - 1] \quad (\text{II-63})$$

Si le projectile et la cible ont la même masse, ce rapport s'écrit :

$$\frac{\varepsilon_p'}{\varepsilon_p} = \frac{1}{2} [\cos \chi + 1] \quad (\text{II-64})$$

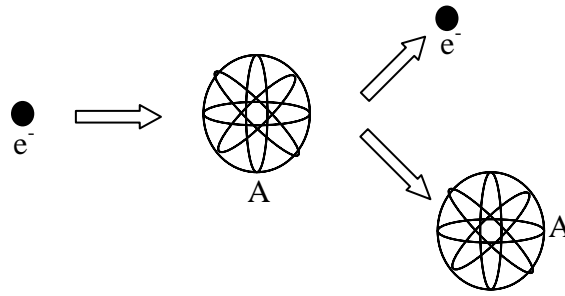


Fig. II-13 : Représentation simplifiée d'une collision élastique électron-atome

Il est important de souligner que lors d'une collision élastique, il y a uniquement une redistribution angulaire de la vitesse puisque le module de la vitesse relative est conservé.

$$\frac{1}{2} \mu_r v_r^2 = \frac{1}{2} \mu_r v_r'^2, \text{ où } \mu_r = \frac{m_p m_c}{m_p + m_c} \text{ est la masse réduite}$$

Si la collision considérée est entre un électron de masse m_e et un neutre comme la montre la figure précédente, en tenant compte du faible rapport des masses. La fraction d'énergie cinétique emportée par le neutre est donc de l'ordre de $4 m_e/m_c$.

II.4.4.2 Collision de transfert de charge

Ce type de réaction a lieu entre un ion et un atome (ou une molécule). Si l'on se déplace sous l'action d'un champ électrique dans un gaz parent (par exemple l'ion AB^+ dans un gaz AB), le transfert de charge est dite résonant ou symétrique. Par contre, le transfert de charge est dit non-résonant ou asymétrique lorsque l'ion se déplace dans un gaz non-parent (par exemple l'ion A^+ dans le gaz AB). Au cours d'un transfert de charge résonant l'ion

énergétique A^+ devient un neutre rapide et le neutre B devient un ion où se commence sa vie par l'énergie thermique du gaz.

Dans les plasmas froids non-thermiques, le transfert de charge joue un rôle important sur la redistribution de l'énergie moyenne des ions dans le plasma car il permet de transformer un ion rapide en un ion lent (voir par exemple *Hennad* [He-2], *Yousfi* [Yo-2]). La figure suivante montre un schéma simplifiée de transfert de charge non-résonant entre l'ion A^+ et le gaz atomique B.

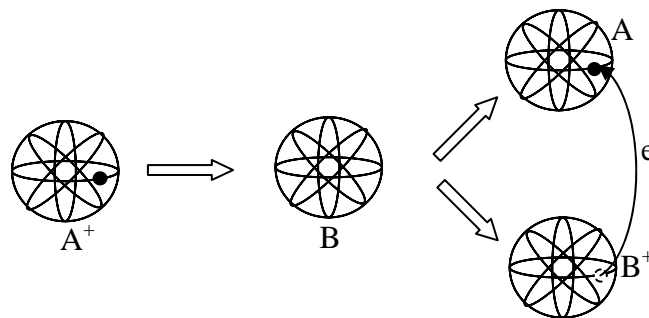


Fig. II-14: Représentation schématique d'une collision de transfert de charge non-résonant

II.4.4.3 Collision inélastique conservative

La collision inélastique est dite conservative lorsqu'il y a le nombre de particule avant et après collision même si l'énergie cinétique n'est pas conservée. C'est le cas par exemple des collisions entraînant l'excitation des niveaux optiques, vibrationnelles ou rotationnelles des molécules cibles.

Les processus d'excitation deviennent significatifs lorsque le champ réduit augmente, cela entraîne une augmentation de l'énergie des particules projectiles au-delà du seuil d'excitation. Dans la figure suivante on représente le schéma simplifiée de l'excitation par impact électronique, où l'électron effectue une collision avec l'électron de l'orbitale de la particule cible. Si l'énergie transmise à cet électron est supérieure ou égale au seuil d'excitation ε_{ex} , la particule cible passe de l'état fondamental à un état excité qui peut être de type radiatif. Dans ce cas, la désexcitation est accompagnée par une émission de photons. Ceci n'est pas le cas des états excités de type métastables qui se désexcitent en général suite à une collision.

Dans ce travail, les collisions inélastiques considérées se font majoritairement à partir du niveau fondamental de l'atome ou la molécule, (voir par exemple *Hastel* [Ha-1], *Grysinski* [Gr-1]).

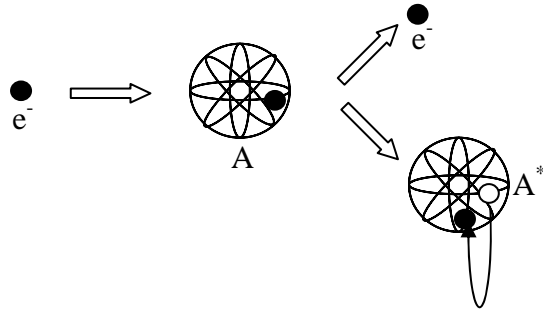


Fig. II-15 : Représentation simplifiée d'une collision d'excitation

II.4.4.4 Collision d'ionisation

L'ionisation est un processus majeur pour le maintien de la décharge électrique. L'ionisation par impact électronique de la particule cible donne naissance à un électron et un ion positif. Les électrons éjectés et diffusés sont ensuite accélérés par le champ électrique. Ce processus de création d'électrons dépend de l'amplitude du champ réduit qui est comme on le verra dans les chapitres III et IV important dans les gaines. Dans le cas d'un gaz moléculaire, on peut aussi avoir une ionisation dissociative de la molécule cible :

Dans notre modèle, le traitement de l'ionisation s'effectue comme suit :

L'électron projectile de l'énergie ε_1 cède à l'atome (ou molécule) cible une énergie égale au seuil de l'ionisation ε_{ion} . L'énergie résiduelle ($\varepsilon_1 - \varepsilon_{ion}$) est répartie entre l'électron diffusé et l'électron éjecté. Par simple tirage d'un nombre aléatoire R_{ion} , on peut déduire les énergies des deux électrons :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ej} &= R_{ion} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{ion}}{2} \\ \varepsilon_1' &= \varepsilon_1 - \varepsilon_{ion} - \varepsilon_{ej} \end{aligned} \quad (II-65)$$

Ces deux relations donnent les modules des vitesses des électrons après la collision ionisante. En ce qui concerne les directions dans le repère du centre de masse, l'électron

projectile est diffusé suivant la direction (χ, ψ) tandis que l'électron éjecté est dévié dans le même azimut en faisant un angle $\pi/2$ avec l'électron projectile diffusé (Alkaa [Al-1]).

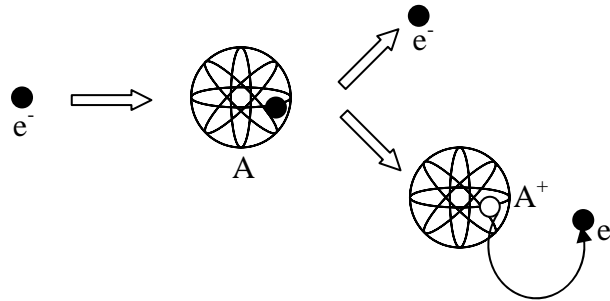


Fig. II-16 : Représentation simplifiée de l'ionisation par impact électronique

Dans le cas d'ionisation par impact électronique, il y a aussi la création d'un ion positif. Ce dernier, prend les paramètres de la particule cible (vitesse, direction, énergie). Un autre processus peut intervenir où l'électron peut effectuer une ionisation dissociative.

II.4.4.5 Attachement électronique

Dans les gaz électronégatifs (O_2 , Cl , $F...$), les atomes ou les molécules en raison de leur affinité électroniques peuvent devenir des ions négatifs lors d'un impact électronique. Ce processus peut jouer un rôle très important parce qu'il modifie le transport et le champ électrique de charge d'espace dans le plasma comme on le verra dans le chapitre IV.

Le schéma simplifié du processus d'attachement est donnée sur la figure II-12. Après une collision d'attachement, l'électron va s'accrocher sur une orbitale de la particule cible A pour donner un ion négatif A^- .

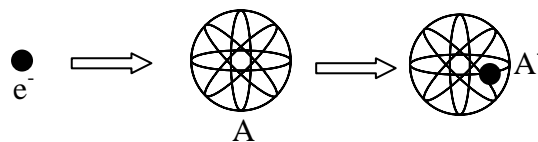


Fig. II-17 : Représentation simplifiée de l'attachement direct.

Dans le cas d'une molécule cible, l'attachement peut être dissociatif lorsqu'il produit un ion négatif et une particule neutre. Du point du vue traitement par le code particulaire, l'ion négatif repart avec les paramètres du gaz (distribution maxwellienne isotrope). Comme on

le verra dans le chapitre IV, le processus d'attachement (dominant pour les énergies électroniques relativement faibles) est un processus majeur dans la région plasma et non dans les gaines.

II.4.4.6 Collision de détachement

Lors d'une collision entre un ion négatif et une particule neutre, un électron se détache et conduit à la neutralisation de l'ion négatif. On peut aussi avoir un détachement par impact électronique mais qui est généralement négligeable dans le cas des gaz faiblement ionisés étudiés dans ce travail. Il faut noter que ce détachement par impact électronique est similaire à l'ionisation par impact électronique (*Lieberman* [Li-1]), dans le sens où l'électron entre en collision avec un ion négatif libérant un électron et neutralisant l'ion.

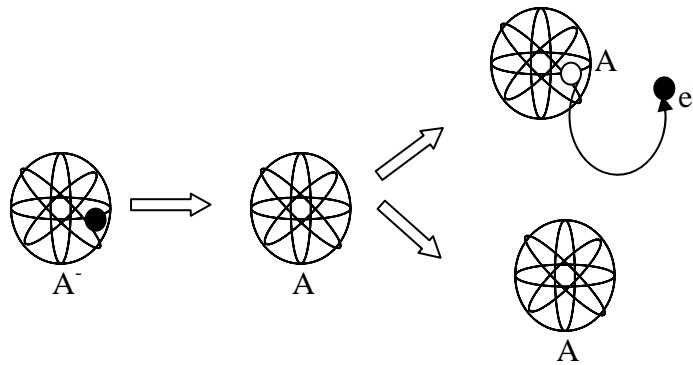


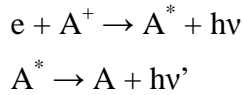
Fig. II-18 : Représentation simplifiée détachement

II.4.4.7 Collision de recombinaison

Ce type de réaction peut se faire entre un ion positif et un ion négatif. Au cours de la collision, il y a un transfert d'un électron de l'ion négatif vers l'ion positif produisant la neutralisation de ces deux ions. Ce processus joue un rôle important pour la diminution des ions négatifs et par suite la balance de cette espèce dans les décharges basse pression (*Lieberman* [Li-1]). Il peut y avoir aussi une recombinaison quand un électron rencontre un ion positif. Dans ce cas, il y a une probabilité que l'électron soit capturé par l'ion, surtout si l'énergie de l'électron est relativement faible, ainsi produisant une particule neutre. Il y a plusieurs types de réactions qui peuvent donner lieu à cette "disparition de charges" par recombinaison.

(a) Recombinaison radiative

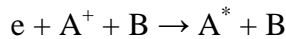
La recombinaison radiative est une réaction à deux corps, où l'électron est "capturé" par l'ion. Pour conserver l'énergie et la quantité de mouvement il faut avoir l'émission d'un photon:



On voit que l'énergie du premier photon a une valeur minimale, dépendant du niveau atomique dans lequel l'électron se trouve. Une fois l'électron "capturé", il y a une "cascade" vers les niveaux plus bas, avec l'émission d'un autre photon.

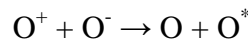
(b) Recombinaison à 3 corps

Pour des densités de gaz élevées, la recombinaison à 3 corps domine. Dans ce cas la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement est assurée par la présence d'un troisième corps (B), normalement un électron:

**(c) Recombinaison atomique entre un ion positif et ion négatif**

L'ion atomique négatif atomique peut être créé par attachement dissociatif à partir de l'état fondamental ou via un état excité. L'ion atomique positif peut être créé par ionisation dissociative à partir de l'état fondamental (ionisation directe) ou d'un état métastable (ionisation par étape).

Par exemple, les deux réactions ($e + O_2 \rightarrow O^- + O$ et $e + O_2 \rightarrow O^+ + O$) peuvent être suivies d'une recombinaison de type :



Une autre exemple est celui des deux réactions ($e + H_2 \rightarrow H^- + H$ et $e + H_2 \rightarrow H^+ + H$) qui peuvent être suivies d'une recombinaison de type : $H^+ + H^- \rightarrow H + H^*$

II.4.5 Incidence des ions sur les parois

Dans les décharges radiofréquences, les interactions avec les électrodes et les processus d'interaction plasma/surface peuvent aussi jouer un rôle essentiel sur la formation et le

développement de la décharge. Les particules chargées incidentes sur les parois peuvent être réfléchies par la surface. Lors de l'impact avec la surface, les ions peuvent être électriquement neutralisés et perdent ainsi la plus grande partie de leur énergie. Si les ions sont suffisamment énergétiques, ils pourront alors être implantés dans la cible. Dans ce cas, des réarrangements structuraux peuvent intervenir au niveau de la cible. Des électrons secondaires peuvent être émis de la cathode sous l'impact du faisceau incident (cas d'une cible métallique). En plus des électrons, des particules de la surface peuvent être arrachées par les particules incidentes si elles sont suffisamment énergétiques : c'est la pulvérisation.

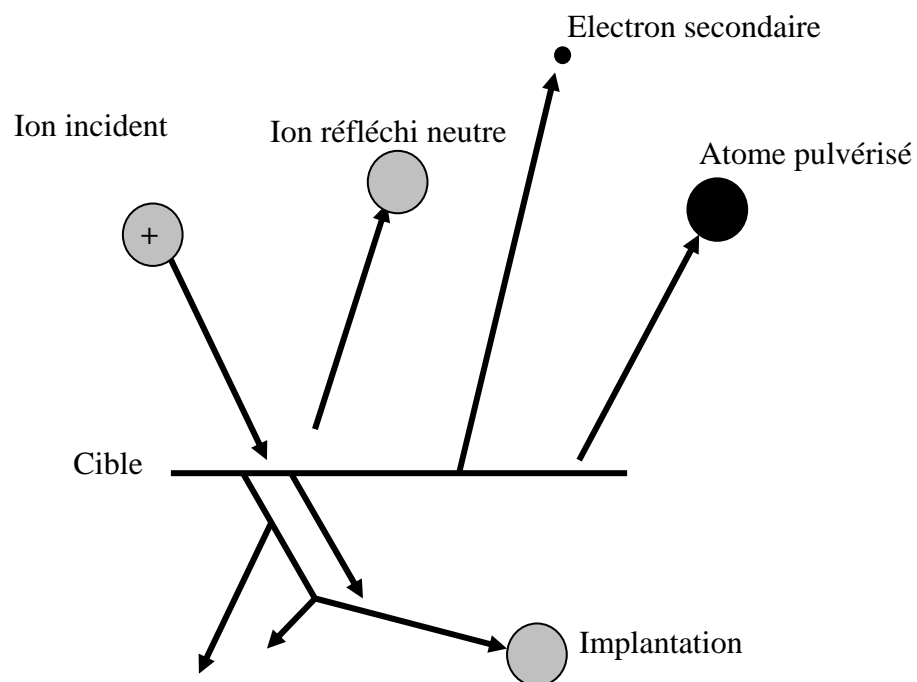


Fig. II-19 : Schéma simple des processus possibles au niveau de la cible

II.5 Comparaison entre la méthode du temps de vol libre et le libre parcours

Le modèle particulaire développé et utilisé dans ce travail est basé pour le traitement des collisions sur l'estimation du libre parcours au lieu du temps de vol libre. Ce choix a été fait à l'aide des tests préalables qui ont été effectués pour comparer les résultats des deux méthodes et leur efficacité en terme de temps de calcul (CPU time). Les mêmes conditions de simulation ont été naturellement choisies pour cette comparaison avec un

même point de fonctionnement et les mêmes conditions initiales et aussi les mêmes données de base.

La figure II-20 montre une comparaison entre les densités électroniques obtenues aux différentes phases du cycle radiofréquence (0 , $\pi/4$ et $3\pi/4$), pour une tension de 200V à 13.56 Mhz et une pression du gaz d'argon de 100 mTorr.

Les résultats sont en excellent accord mais le temps de calcul est environ 10% plus faible lorsqu'on utilise la méthode du libre parcours pour le traitement des collisions.

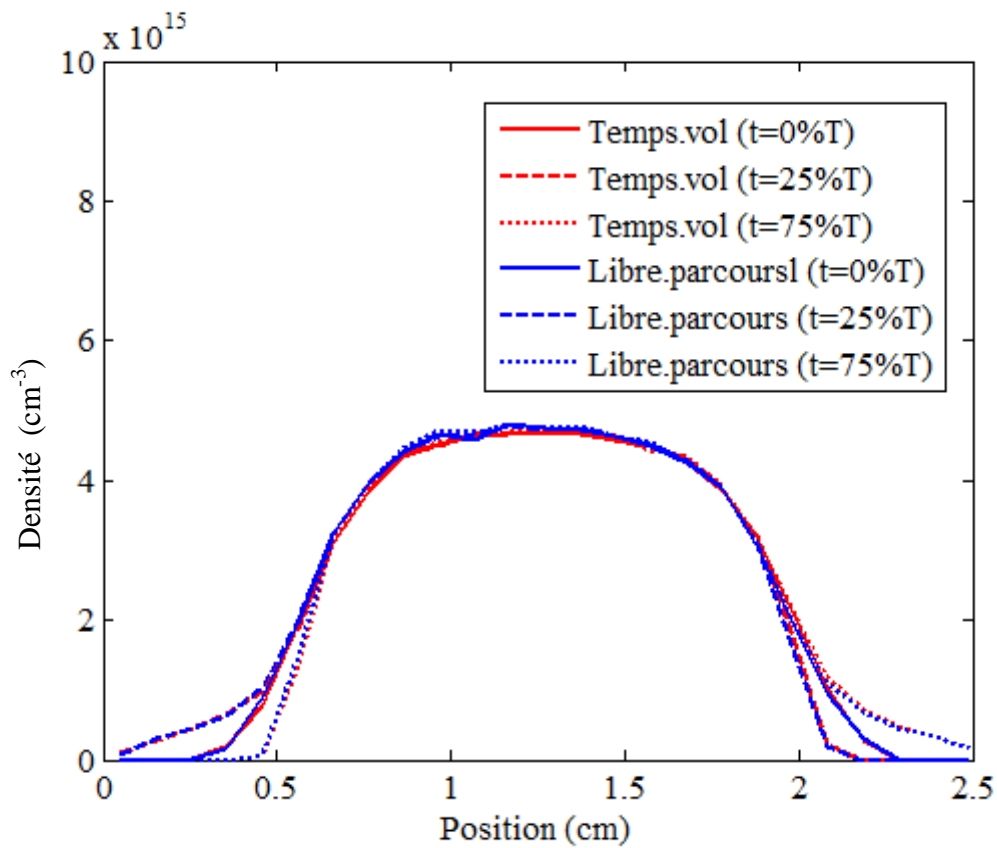


Fig. II-20 Comparaison entre les résultats calculés utilisant le temps de vol libre et le libre parcours pour le traitement des collisions

II.6 Conclusion

Ce chapitre était consacré à la description du modèle particulaire développé dans ce travail. Le modèle particulaire consiste plus particulièrement à coupler l'équation de Poisson pour le calcul du champ à la méthode de Monte Carlo pour le traitement des

collisions. L'équation de Poisson permet plus précisément de calculer la distribution spatio-temporelle du champ électrique compte tenu de l'évolution des densités des particules chargées suite à l'action du champ et l'effet des collisions. Il est important de noter que les densités de charge calculées en tout point de l'espace tridimensionnel sont ensuite recalculées par des techniques d'interpolation appropriées dans les nœuds du maillage où sont calculées le potentiel et le champ de charge d'espace par résolution de l'équation de Poisson.

Le calcul des trajectoires des particules chargées sous l'action du champ a été également explicité dans ce chapitre. En ce qui concerne, le traitement des collisions par la méthode de Monte Carlo, le calcul des probabilités de collision est décrit en détail suivant deux techniques distinctes. La technique basée sur le calcul du temps de vol libre et celle basée sur le calcul du libre parcours qui a été optimisée et utilisée dans ce travail parce que les comparaisons entre les deux techniques semblent moins coûteuses en temps de calcul dans le cas de la technique basée sur le libre parcours (gain de 10% de temps). Les étapes suivant le calcul des probabilités de collisions comme la détermination de la nature de la collision (élastique, inélastique ou nulle) et le calcul des vitesses avant et après le choc sont également décrites. A la fin de ce chapitre, les processus collisionnels électron/gaz et ion/gaz généralement considérés dans nos plasmas faiblement ionisés sont passés en revue.

Le modèle développé dans ce chapitre va être appliqué dans le chapitre suivant au cas d'une décharge radiofréquence dans l'argon dans le cas symétrique et asymétrique. Les résultats obtenus seront comparés aux résultats expérimentaux de la littérature afin de valider le modèle.

CHAPITRE : III

SIMULATION DES DECHARGES
RADIOFREQUENCE DANS L'ARGON :
VALIDATION EXPERIMENTALE ET ETUDE
PARAMETRIQUE

III.1 Introduction

Les décharges radiofréquence à couplage capacitif sont utilisées comme sources d'espèces réactives neutres (atomes, radicaux, molécules excitées) et ionisées (ions positifs et négatifs) générées à basse pression (entre environ 10^{-1} Pa et 10^3 Pa). Les propriétés chimiques et aussi énergétiques de ces plasmas froids sont utilisées dans des procédés de traitement et/ou de modification de l'état de surface de matériaux et aussi pour le dépôt des couches minces ainsi que la gravure. Pour améliorer ces procédés, il est nécessaire de bien maîtriser les propriétés électrique, énergétique et chimique en fonction des divers paramètres opératoires aussi bien à l'aide d'études expérimentales qu'avec l'aide de modèles. Dans le cas des travaux de modélisation déjà effectués dans littérature on peut citer notamment [Gr-2], [Tr-1], [Ni-1], [Be-1].

Le modèle particulière décrit dans la chapitre II permet d'étudier les caractéristiques électriques de la décharge radiofréquence en analysant les variations spatio-temporelles du champ électrique, des densités : électroniques et ioniques, de l'énergie moyenne de chaque espèce et aussi des fonctions de distribution. Le gaz choisi pour tester le modèle et le valider est l'argon pur parce qu'il existe des données expérimentales pour la validation et parce que l'argon est un gaz neutre utilisé comme gaz tampon avec un mélange incluant par exemple l'oxygène. Ces mélanges Ar/O₂ sont utilisés dans les procédés visées dans le chapitre IV où l'on applique au réacteur plasma un champ électrique croisé avec un champ magnétique pour avoir un plasma confiné de haute densité pour faire de la pulvérisation cathodique d'une céramique suivi de dépôt sur un substrat se trouvant sur l'électrode opposée.

Comme le modèle particulière nécessite une bonne connaissance des sections efficaces de différentes particules chargées existantes dans le plasma, le choix des sections efficaces est d'abord discuté et validé par comparaison entre les coefficients de transport calculés dans ce chapitre et mesurés dans la littérature.

Puis, on effectue la comparaison entre les résultats obtenus par notre modèle particulière décrit dans le chapitre II et des résultats expérimentaux de la littérature dans des décharges RF dans l'argon pur. On montre aussi l'influence des différents paramètres opératoires sur les caractéristiques et énergétiques électriques de la décharge radiofréquence aussi bien

dans le cas d'un réacteur symétrique pour une géométrie 1D que pour un réacteur asymétrique pour une géométrie multi-dimensionnelle.

III.2 Données de base des particules chargées dans l'argon

III.2.1 Sections efficaces de collision électron-argon

Il existe dans la littérature, plusieurs travaux sur les sections efficaces élastiques et inélastiques. Par exemple, Phelps [Ph-1] a publié les sections efficaces des différents processus collisionnels dans l'argon. La section efficace de transfert de quantité de mouvement provient des mesures de Milloy *et al.* [Mi-1] pour des énergies inférieures à 4 eV. Pour des énergies supérieures à 30 eV, DeHeer *et al.* [De-2] donnent la section efficace d'excitation totale ; ses valeurs sont inférieures de 10% à celles proposées par Eggarter [Eg-1] et par Peterson et Allen [Pe-1]. Rapp et Englander-Golden [Ra-2] ont mesuré les sections efficaces totales d'ionisation pour tous les gaz rares, de leurs seuils d'ionisation jusqu'à 1 keV. Leurs mesures ont été complétées avec celles obtenus par d'autres auteurs jusqu'à 20 keV. Carman [Ca-1] donne plusieurs expressions analytiques pour l'ionisation de Ar^+ , Ar^{2+} et Ar^{3+} et pour l'excitation des ions d'argon tandis que Peterson et Allen proposent une formule semi-empirique pour calculer la section efficace d'ionisation de l'argon [Pe-1].

Dans ce travail, on a utilisé la section efficace de transfert de quantité de mouvement publiée par Hunter et Christophorou [Hu-1]. Pour l'excitation, on a utilisé les sections efficaces analysées par Ferreira et Loueiro [Fe-1] tandis que pour l'ionisation simple on a utilisé les sections efficaces de Rapp et Englander-Golden [Ra-2].

La figure III.1 illustre les sections efficaces retenues dans ce travail (le choix est justifié dans le paragraphe III.2.2 suivant). On a fait apparaître sur cette figure une subdivision en deux intervalles énergétiques pour minimiser les collisions nulles déjà décrites dans le chapitre II. En effet, si on choisit n intervalles d'énergies ($n=2$ dans la figure III.1), chaque intervalle j correspond à une section efficace maximale σ_{mj} . Aux frontières de ces intervalles, lorsqu'un électron passe d'un intervalle i à un intervalle voisin j avant d'effectuer une collision, le libre parcours sera déterminé sans tirage d'un nouveau nombre aléatoire en utilisant la relation suivante :

$$S_{vol}^j = \left(1 - \frac{\sigma_{mi}}{\sigma_{mj}}\right) S_{eff} + \frac{\sigma_{mi}}{\sigma_{mj}} S_{vol}^i \quad (\text{III-1})$$

S_{eff} : est le parcours effectué quand l'électron est situé à la frontière des intervalles i et j

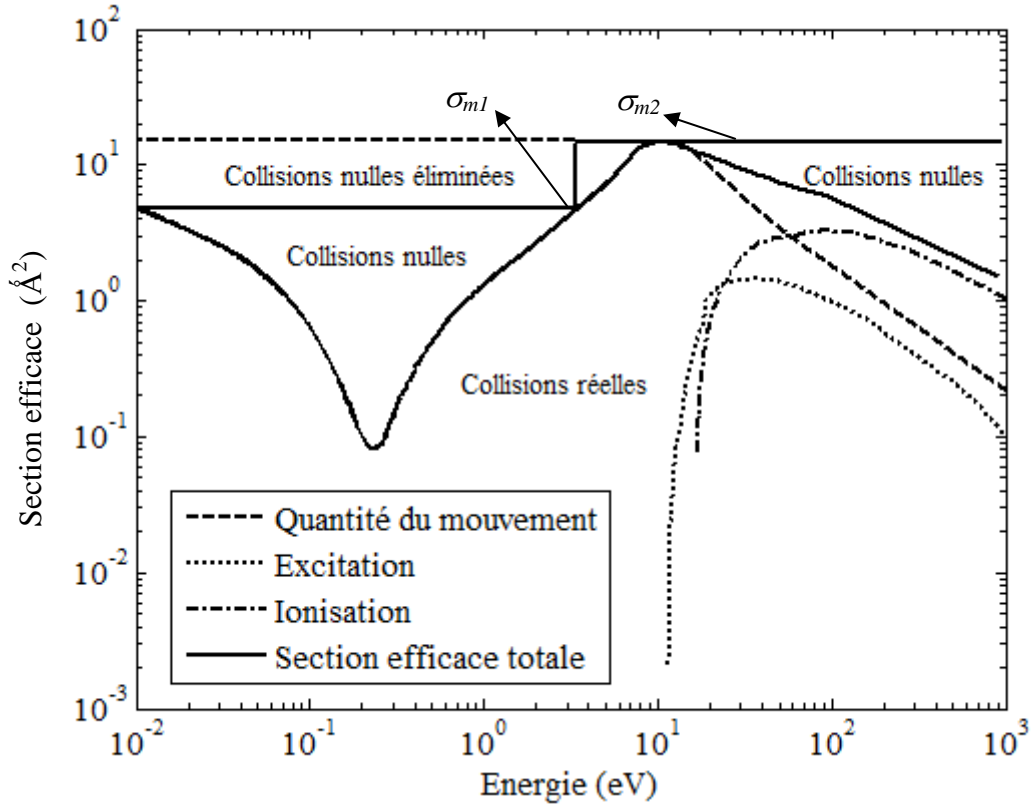


Fig.III.1 : Sections efficaces de collision subdivisées en deux intervalles d'énergies, intervalle 1 pour les énergies inférieures ou égales à 3.5 eV et l'intervalle 2 pour les énergies supérieures à 3.5 eV, σ_{m1} est la section efficace maximale correspondant à l'intervalle 1, σ_{m2} la section efficace maximale correspondant à l'intervalle 2.

III.2.2 Paramètres de transport et validation des sections efficaces électron-neutre

En raison des nombreuses données proposées dans la littérature sur les sections efficaces électron-argon, notre choix a été fait en comparant certains paramètres de transport (mobilité ou vitesse de dérive et le coefficient d'ionisation) calculés à partir des sections efficaces aux mesures expérimentales disponibles dans la littérature. Le coefficient d'ionisation réduit (α/p) calculé par la méthode de Monte Carlo est illustré sur la Figure III.2 (champ réduit compris entre 5 V.cm⁻¹.Torr⁻¹ et 1000 V.cm⁻¹.Torr⁻¹) et sur la Figure III.3 (mesures de Kruithof [Kr-1]). On constate l'excellent accord entre mesures et

calculs notamment pour un champ réduit compris entre $30 \text{ V.cm}^{-1}.\text{Torr}^{-1}$ et $600 \text{ V.cm}^{-1}.\text{Torr}^{-1}$.

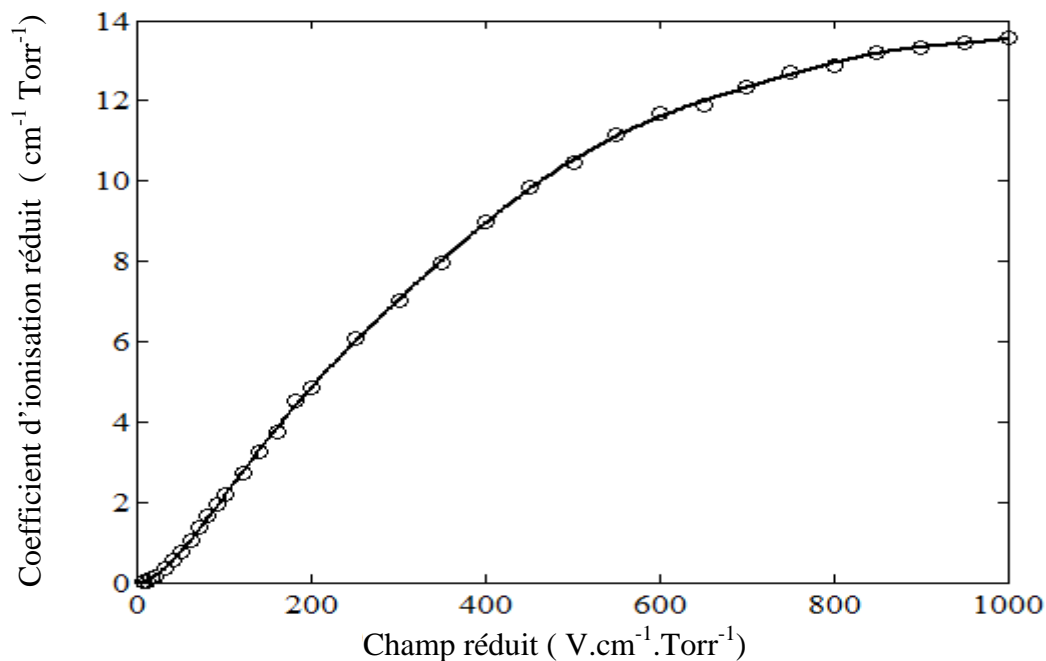


Fig. III.2 : Coefficient d'ionisation réduit de l'argon en fonction du champ réduit

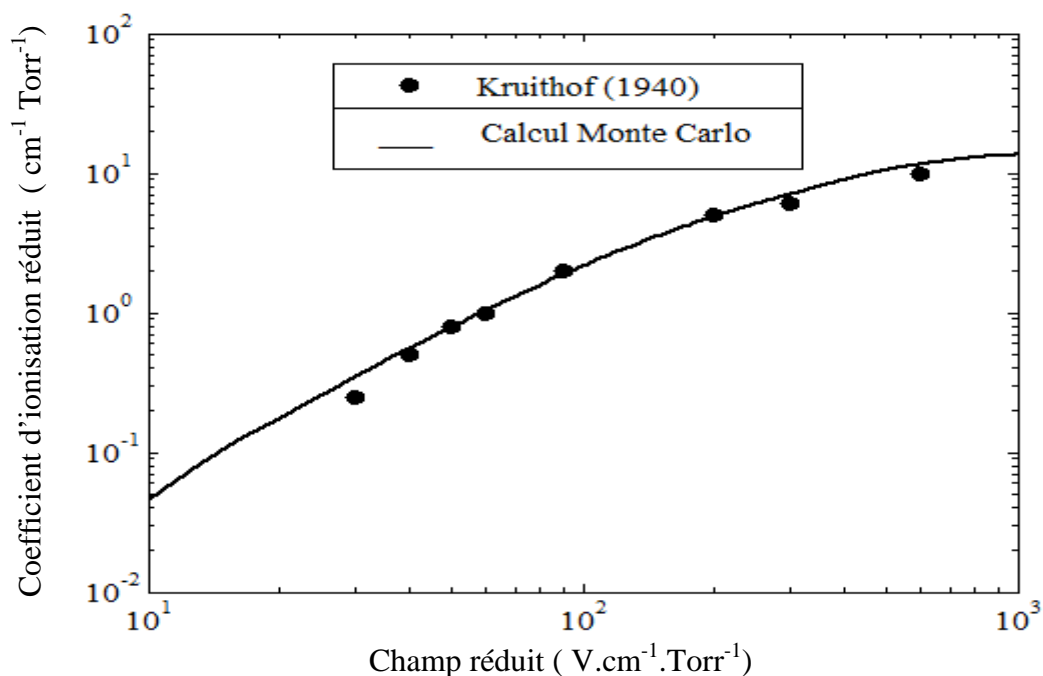


Fig. III.3 : Comparaison du coefficient d'ionisation réduit calculé aux mesures expérimentales

La figure III.4 montre la variation de la mobilité électronique dans le gaz parent avec le champ réduit, elle est très importante pour des champs réduits faibles, elle correspond à la limite de la mobilité en température quand le champ réduit est nul. On montre aussi à partir de la figure III.5 l'évolution de la vitesse de dérive des électrons.

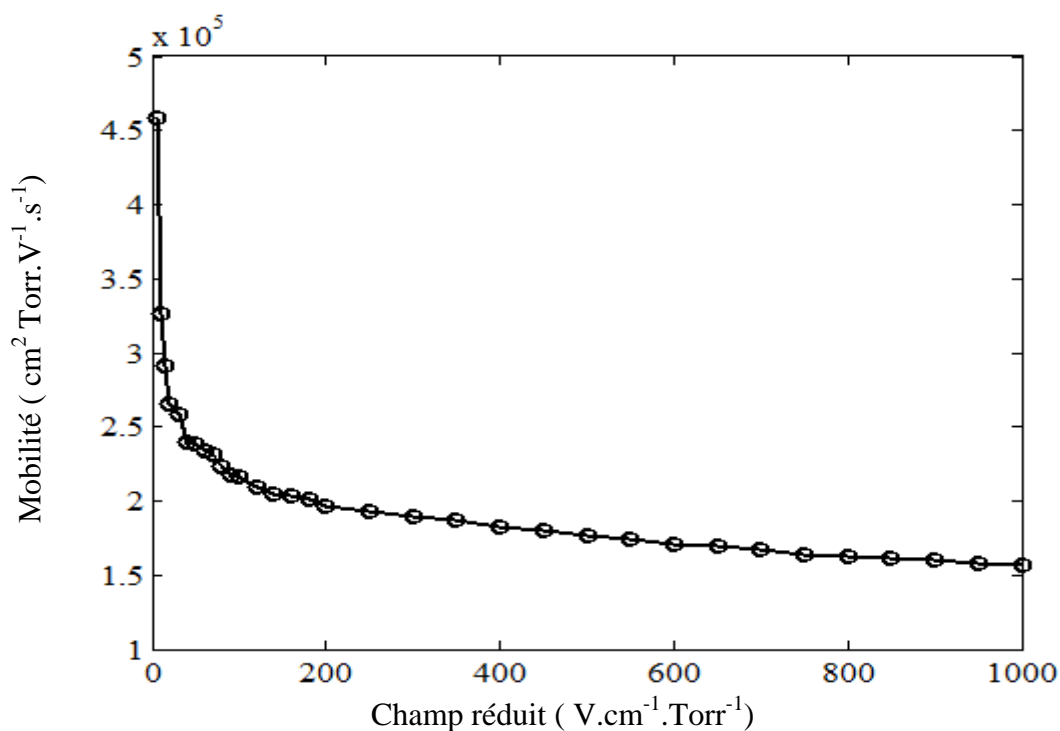


Fig. III.4 : Mobilité des électrons en fonction du champ réduit

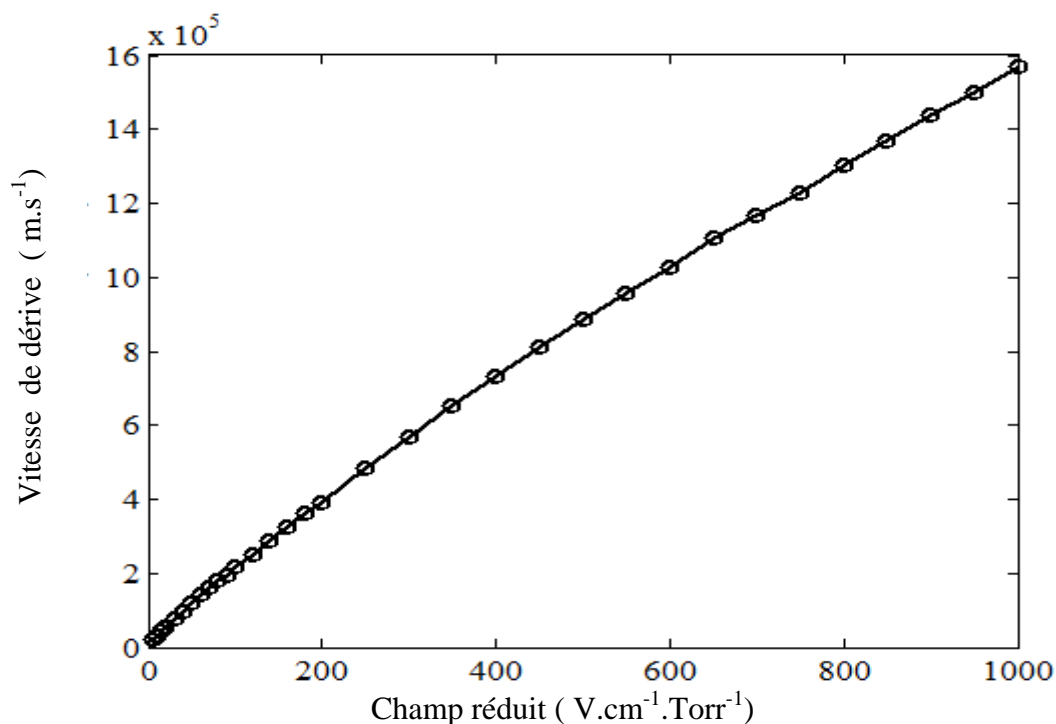
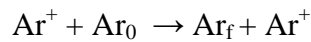


Fig. III.5 : Vitesse de dérive des électrons en fonction du champ réduit

III.2.3 Sections efficaces de collision ion-argon

III.2.3.1 Transfert de charge

Le transfert de charge est un processus majeur pour le transport des particules chargées dans les gaines notamment pour la détermination des énergies des ions bombardant la cathode lors des processus de pulvérisation. Ce processus de transfert de charge se produit quand un ion interagit avec un neutre du gaz en lui transférant un électron. Le nouvel ion ainsi formé se retrouve à l'énergie du gaz, alors que l'ion incident neutralisé, continue sa course sans perte d'énergie. Si l'énergie de l'ion incident est plus grande que l'énergie du gaz, on forme alors un neutre rapide. Dans le cas de l'argon, la réaction de transfert de charge peut s'écrire comme suit :



L'indice 0 indique un atome neutre à la température du gaz et l'indice f (*fast*) l'état du neutre rapide formé après collision. Les neutres rapides lorsqu'ils sont créés en grand nombre dans la gaine seront à l'origine du chauffage du gaz.

Dans le domaine d'énergie qui nous intéresse dans ce travail (de l'énergie thermique jusqu'à quelques centaines d'eV), il existe dans la littérature plusieurs données calculées et expérimentales sur les sections efficaces de transfert de charge Ar^+/Ar . Sur la Figure III.6, sont représentées les sections efficaces de transfert de charge issues de plusieurs auteurs dans le cas de l'argon fonction de l'énergie de l'ion incident Ar^+ dans le référentiel du laboratoire.

Par exemple, Cramer [Cr-1] a mesuré la section efficace totale de transfert de charge pour des énergies ioniques incidentes comprises entre 4 et 400 eV. Sakabe et Izawa [Sa-3] ont défini la section efficace de transfert de charge comme étant uniquement fonction du potentiel d'ionisation du gaz, et ont donné une expression analytique applicable à tous les gaz :

$$\sigma_{ic}(v_r) = (A - B \log_{10}(v_r)) \left(\frac{I}{I_0} \right)^{-1.5} \quad (\text{III-2})$$

I_0 est le potentiel d'ionisation de l'hydrogène (13.6 eV) et les coefficients A et B sont valables pour tous les gaz ($A = 1.81 \cdot 10^{-14}$, $B = 2.12 \cdot 10^{-15}$) tandis que le paramètre I est le potentiel d'ionisation du gaz étudié (15.76 eV dans le cas de l'argon).

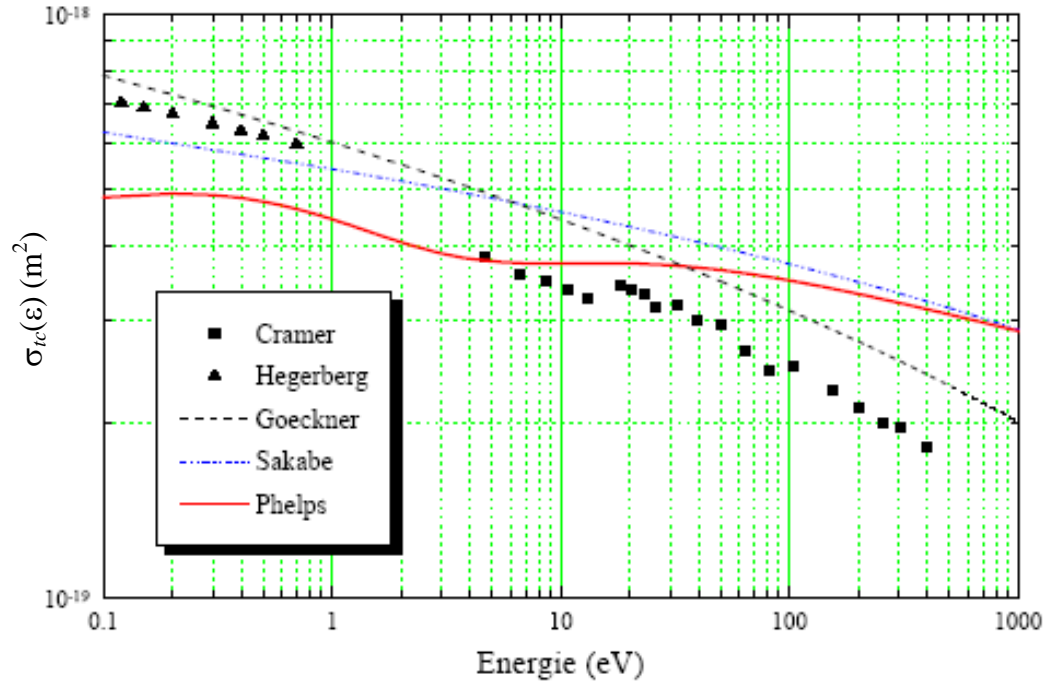


Fig. III-6 : Sections efficaces de transfert de charge en fonction de l'énergie de l'ion incident dans le référentiel du laboratoire issues de plusieurs auteurs.

Goeckner *et al.* [Go-2] utilisent une expression analytique donnée par Popescu Iovitsu et Ionescu-Pallas [Po-1], dont la forme a été initialement proposée par Firsov:

$$\sigma_{tc}(v_r) = (A + B \ln(v_r))^2$$

v_r est la vitesse relative en $m.s^{-1}$ tandis que les paramètres $A = 1.51 \cdot 10^{-9}$ et $B = -9.53 \cdot 10^{-11}$ exprimés en m^2 , sont homogènes à une section efficace. Il faut également signaler que Hegerberg *et al.* [He-3] ont calculé la section efficace de transfert de charge pour Ne^+ dans Ne et Ar^+ dans Ar , ceci pour des énergies comprises entre 0.12 et 1.25 eV. Phelps [Ph-2] a aussi proposé, à l'aide d'une approche différente, les sections efficaces de transfert de charge et de collision élastique, à partir de la section efficace différentielle angulaire.

La Figure III.7 représente la section efficace de transfert de la charge utilisée dans le cadre de ce travail. La validation de ce choix est discutée dans le paragraphe III.4.2.

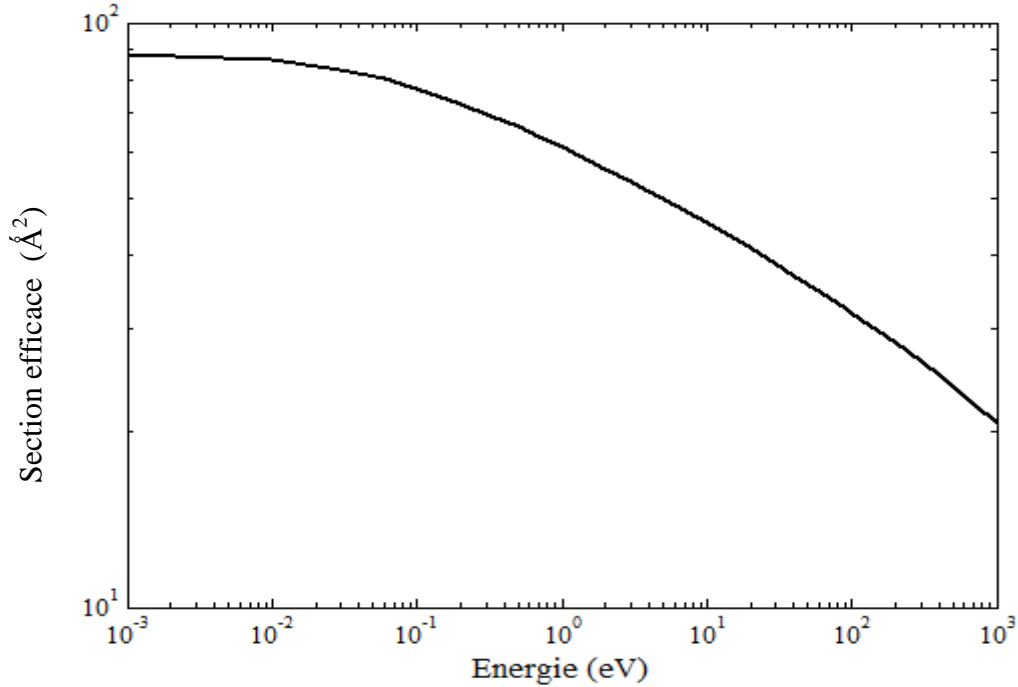


Fig. III-7 : Section efficace de transfert de charge (Ar^+/Ar)

III.2.3.2 Collision élastique

Le deuxième processus jouant un rôle important sur le transport des ions dans notre domaine d'énergie est la collision élastique. Lors de cette collision, la particule incidente échange une fraction non négligeable (en raison des masses quasi-identiques de l'ion incident et l'atome cible) de son énergie. Cette échange d'énergie est défini par l'équation de conservation de l'énergie au cours du choc. Il est important de noter que l'ion projectile subit en même temps une redistribution angulaire déjà discutée dans le chapitre II.

Nous nous limiterons, comme pour le transfert de charge, à passer en revue quelques unes des nombreuses données sur la section efficace de collision élastique dans l'argon. Ces données sont représentées sur la Figure III-8.

Cramer [Cr-1] a mesuré la section efficace totale de transfert de charge σ_{tc} , ainsi que la section efficace totale de collision, σ_{tot} . A partir de ces mesures, il a déduit la section

efficace totale de collision élastique $\sigma_{el} = \sigma_{tot} - \sigma_{tc}$. Goeckner *et al.* [Go-2] proposent une relation analytique :

$$\sigma_{el}(v_r) = (A + B \ln(v_r))^f$$

Les paramètres A et B sont déduits dans le cas du système Ar^+/Ar par ajustement avec les mesures de Cramer : $A = -2.27 \cdot 10^36$, $B = 3.08 \cdot 10^36$, $f = -0.52$, V_r étant la vitesse relative en $m.s^{-1}$ dans le référentiel du laboratoire, et σ_{el} la section efficace en m^2 .

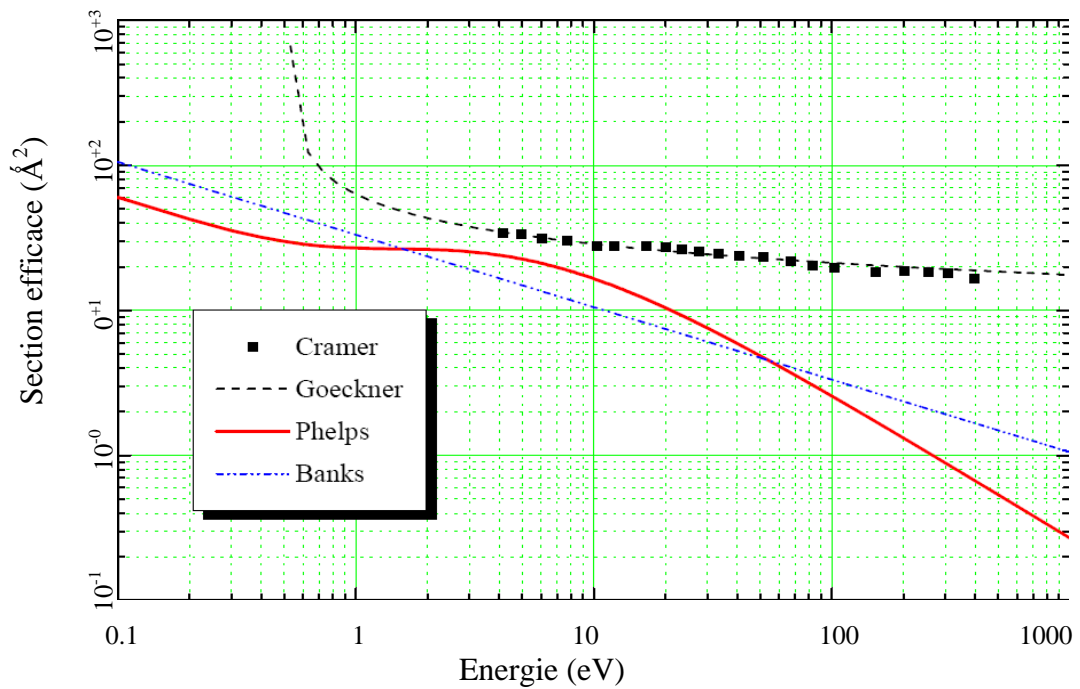


Fig. III-8 : Sections efficaces de collision élastique en fonction de l'énergie de l'ion incident dans le référentiel du laboratoire issues de la littérature.

Phelps [Ph-2] propose quant à lui une expression correspondant non pas à la section efficace de collision élastique, mais à la section efficace totale de collision σ_{tot} qui s'écrit :

$$\sigma_{el} = \frac{A}{\epsilon^{0.5}(1+\epsilon)} + \frac{B\epsilon}{(1+\epsilon/3)^2}$$

A et B sont des coefficients spécifiques au système ion/gaz étudié et ϵ est l'énergie de l'ion incident.

Il faut souligner que certains calculs de la littérature des sections efficaces élastiques sont parfois basés sur le potentiel de polarisation comme par exemple Banks [Ba-1] qui propose une expression découlant du potentiel de polarisation :

$$\sigma_{el}(v_r) = \frac{2.11\pi}{v_r} \sqrt{\frac{e^2 \alpha_B}{4\pi \epsilon_0 \mu_r}}$$

où e est la charge élémentaire, ϵ_0 la permittivité du vide, α_B la polarisabilité électronique de l'atome en m^3 ($1.6 \cdot 10^{-30} m^3$ pour l'argon), μ_r la masse réduite en kg, v_r la vitesse relative en $m.s^{-1}$ dans le référentiel de laboratoire, et σ_{el} la section efficace en m^2 . Cependant, il est important de bien signaler que ce type de relation ne s'applique en toute rigueur que pour les interactions de longue portée correspondant à des énergies ioniques faibles ($< 0.1eV$) proche de l'énergie du gaz (voir par exemple la thèse Hennad et D. Nelson, M. Benhenni, M. Yousfi, O. Eichwald,, J. Phys. D:Appl. Phys., 34, 3247-3255,(2001)).

La section efficace de collision élastique calculée et choisie dans le cadre de ce travail pour le système Ar^+/Ar est illustrée par la figure III.9. La validation de ce choix est discutée dans le paragraphe III.2.4

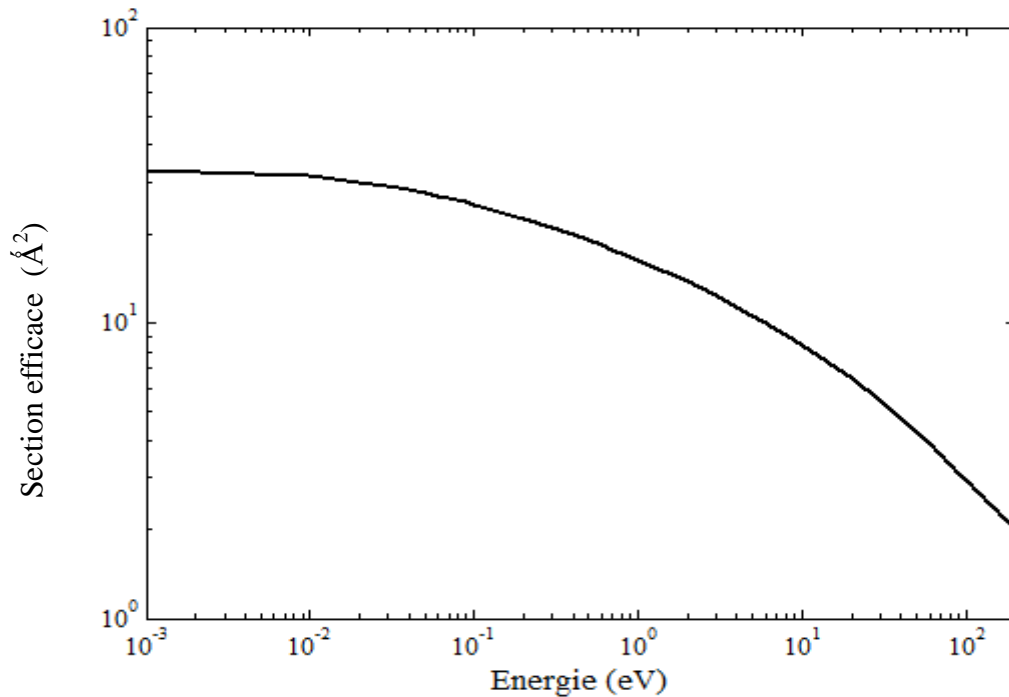


Fig. III-9 : Section efficace de collision élastique (Ar^+/Ar)

III.2.4 Validation des sections efficaces ion-neutre via les coefficients de transport

Comme dans le cas des sections efficaces électron-Ar, avant d'utiliser les sections efficaces Ar^+/Ar dans le modèle particulaire, il est indispensable de les valider d'abord. La validation sera effectuée par la comparaison entre les coefficients de transport calculés en utilisant le jeu de sections efficaces choisis et ceux mesurés. Les calculs sont effectués à l'aide d'un code Monte Carlo adapté aux conditions expérimentales des mesures des coefficients de transport, c'est-à-dire en milieu homogène et stationnaire. Les mesures des coefficients de transport proviennent de la compilation d'Ellis *et al.* [El-1] dans le cas des mobilités ioniques (fig.III.10) et aussi des vitesses de dérive (fig.III.11) des ions en fonction du champ réduit E/N . Ces deux figures montrent l'excellent accord entre les mesures et les calculs ce qui souligne la validité du jeu de sections efficaces choisies pour le système Ar^+/Ar .

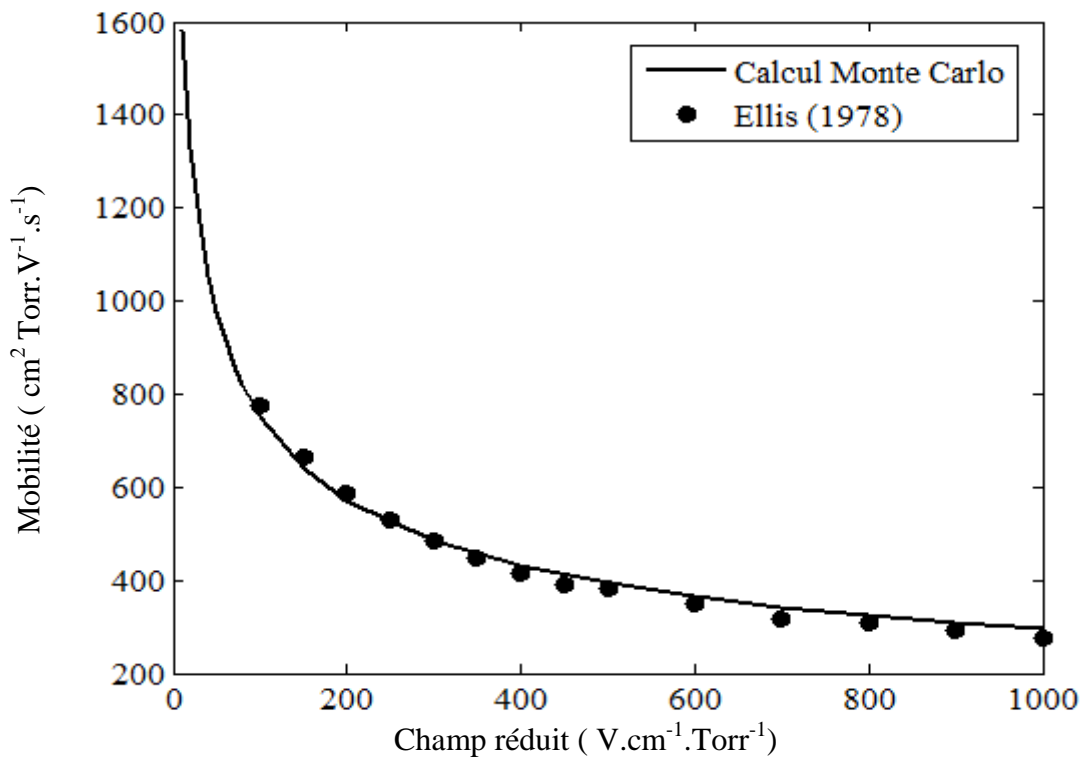


Fig. III.10 : Comparaison de la mobilité de l'ion (Ar^+) calculée aux mesures

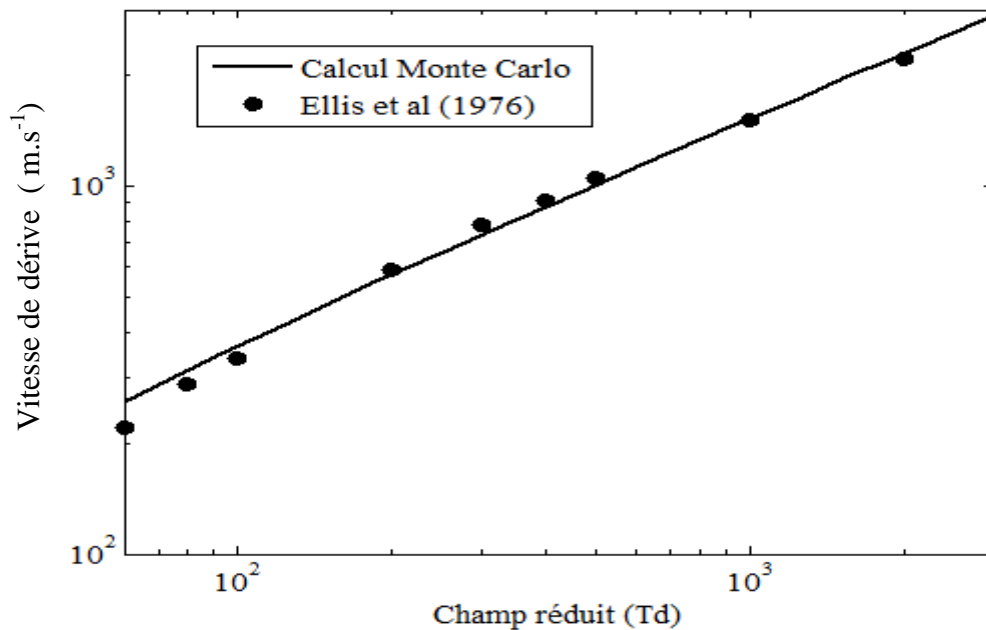


Fig. III.11 : Comparaison de la vitesse de dérive de l'ion (Ar^+) calculée aux mesures

III.3 Résultats dans le cas d'une décharge radiofréquence symétrique

Dans le cas d'une décharge RF établie entre deux électrodes planes parallèles ayant des surfaces suffisamment large dans la direction radiale par rapport à la distance axiale inter-électrode, un modèle particulière unidimensionnel est suffisant pour simuler les caractéristiques électriques et énergétiques du réacteur RF. Il est important de noter que le traitement des collisions par la méthode de Monte Carlo est toujours effectué dans l'espace tridimensionnel mais l'échantillonnage des résultats notamment les densités des particules chargées ainsi que la solution de l'équation de Poisson sont effectuées uniquement dans le long de l'axe de la décharge RF. Les résultats suivants sont obtenus dans le cas d'une décharge RF dans l'argon pour un espace inter-électrode de 2.54 cm, une pression de 50 mTorr, une tension de 200V et une fréquence de 13.56 MHz. Le coefficient d'émission électronique secondaire par impact ionique n'est pas pris en compte dans ce travail.

III.3.1 Critère de convergence des résultats

En raison des conditions initiales éloignées de la solution recherchée et aussi en raison des fluctuations statistiques, la convergence des résultats ne peut être définie par la comparaison entre les résultats obtenus par deux cycles RF successifs. Il est nécessaire de

suivre l'évolution des résultats sur un nombre de cycles suffisamment important. Dans ce travail, on a choisit l'évolution temporelle des densités des espèces chargées au centre de la décharge comme critère de convergence parce que les tests préliminaires de convergence qui ont été effectuées ont montré que cela constitue une indication fiable et reproductible sur la convergence et la précision des résultats (fig.III.12).

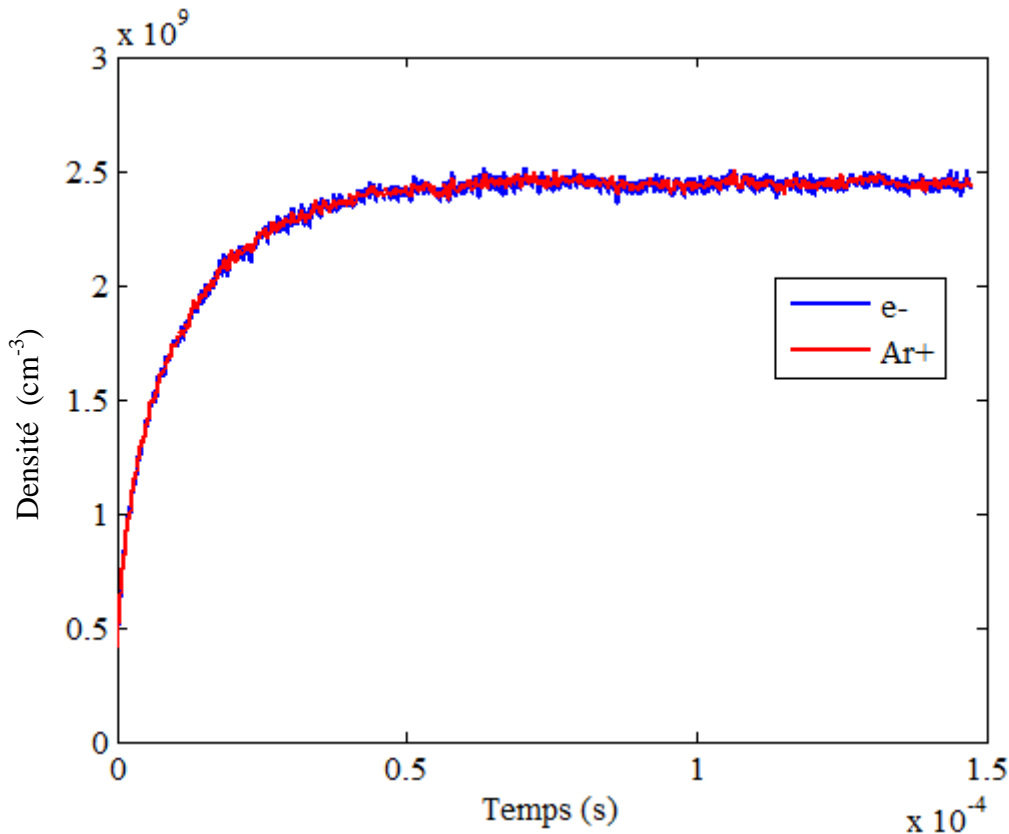


Fig. III-12 : Variation temporelles de la densité des ions Ar^+ et électrons

A l'instant initial et au premier cycle, la densité plasma représentée sur la figure III-12 commence par une valeur initiale choisie arbitrairement mais respectant la neutralité électrique du plasma. Après un temps assez long, les densités de chaque espèce se stabilisent et deviennent indépendantes du temps. La figure montre que le temps nécessaire pour atteindre la convergence caractérisée par un régime permanent (à environ 5% près) est de l'ordre de 50 μs . Sachant que pour la fréquence choisie (13.56 MHz), la durée d'un cycle est de $7.37 \times 10^{-2} \mu s$, le nombre de cycles minimum pour atteindre la convergence dans nos conditions de simulation est d'au moins 680 cycles. En réalité, l'échelle de temps nécessaire à la convergence des résultats est imposée non pas par la cinétique des électrons

mais par celle des particules chargées lourdes qui ont généralement besoin de quelques dizaines de micro-secondes pour atteindre leur régime permanent. Cette figure montre également qu'au centre de la décharge où le plasma est comme attendu quasi-neutre avec une densité plasma (Ar^+ ou électrons) qui est de l'ordre de $2.5 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ dans les conditions de simulation choisies.

III.3.2 Caractéristiques électriques de la décharge RF dans l'argon

Dans une décharge radiofréquence, la densité des ions ne varie quasiment pas au cours du cycle à cause de la faible mobilité ionique et la variation très rapide du champ électrique instantané dans les gaines qui suit le mouvement des électrons. Le transport des ions n'est donc pas sensible à l'évolution temporelle du champ électrique au cours du cycle mais il est plutôt affecté par un champ électrique moyen appelé aussi un champ effectif. Pour un cycle RF donné, la variation de la densité des ions positifs n'est donc fonction que de la position. Ceci est clairement illustré par les résultats suivants.

A la lisière gaine-plasma, la figure III.13 montre clairement le fort gradient de la densité, cela traduit le grand nombre des collisions ionisantes. La Figure III.14 montre que, contrairement aux ions, les électrons arrivent à suivre quasi-instantanément les variations du champ électrique à cause de leur faible inertie. Au début du cycle radiofréquence, les électrons sont attirés vers l'électrode de gauche (momentanément anode) en donnant une charge d'espace négative qui diminue le champ électrique au voisinage de cette électrode et qui entraîne la contraction de la gaine. Ensuite au cours de l'évolution du cycle RF, les électrons sont repoussés vers la région plasma (au centre de la décharge) ce qui conduit à une charge d'espace positive dans la gaine. Cette apparition de la charge positive au voisinage de l'électrode, momentanément cathode, conduit à l'augmentation du champ électrique à cet endroit entraînant l'expansion de cette gaine. Donc, le mouvement des électrons en couvrant et découvrant la charge d'espace positive dans les gaines est la base de la formation et de l'oscillation des gaines. La contraction et l'expansion des gaines sont elles mêmes la base du mouvement des électrons. Il s'agit bien d'un effet mutuel qui couple fortement le transport des électrons et la variation du champ électrique. La Fig.III.15 représente la variation spatio-temporelle du champ électrique en fonction de la position et des différents instants du cycle de la tension radiofréquence appliquée. Le champ est très faible dans le plasma à cause de la neutralité électrique alors qu'il est important dans les gaines pour les raisons déjà évoquées concernant le mouvement

oscillatoire des électrons par rapport à ceux des ions. Aux électrodes, le champ électrique qui est par définition le gradient du potentiel, suit logiquement une variation sinusoïdale de même fréquence que la tension radiofréquence appliquée. Nous rappelons que la tension radiofréquence $V_{rf}(t)$ est appliquée à l'électrode gauche ($z = 0$ cm) tandis que l'électrode droite est mise à la masse ($z = 2.54$ cm). La figure III.16 montre la variation spatio-temporelle du potentiel dans la décharge au cours du cycle RF. Dans la région plasma au centre de la décharge, le potentiel est toujours supérieur à ceux des électrodes ce qui constitue une efficace barrière pour maintenir la stabilité et la neutralité du plasma. En fait, cette valeur moyenne est proche de la moitié de la tension crête appliquée parce que la tension d'auto-polarisation est nulle dans le cas d'une décharge symétrique qui est étudié dans ce paragraphe.

La Fig.III.17 représente l'évolution spatio-temporelle de l'énergie moyenne des électrons moyennée sur un cycle RF. Plusieurs remarques sont à faire:

- Les fluctuations statistiques liées observées peuvent être diminuées si on augmente le nombre de pseudo-particules traitées et le nombre de cycle sur lequel on fait la moyenne une fois la convergence atteinte (au-delà des 680 cycles signalées précédemment par rapport à la figure III.12).
- Dans la lisière gaine-plasma, l'énergie moyenne des électrons est comme attendu contrôlée par l'expansion et la contraction des gaines. Autrement dit, l'énergie moyenne des électrons qui est directement liée à l'amplitude champ électrique, augmente lors de la contraction de la gaine et diminue lors de l'expansion de la gaine.
- L'énergie moyenne est faible et quasi-constante dans la région plasma (au centre de la décharge) avec une valeur minimale légèrement oscillante en raison d'un léger effet mémoire de l'énergie des électrons en provenance de la gaine.

la Figure III.18 représente l'évolution spatio-temporelle de l'énergie moyenne des ions durant le cycle radiofréquence. Comme prévu, cette énergie est très faible (proche de l'énergie thermique à 300°K, c'est à dire 0.038eV) au centre de la décharge à cause de la grande inertie des ions et du faible champ électrique. Dans les gaines, l'amplitude de l'énergie moyenne augmente de façon significative (jusqu'à environ 8 eV dans les conditions de pression choisie) parce qu'elle est directement contrôlée par le champ électrique effectif vu par les ions qui croit rapidement dans les gaines.

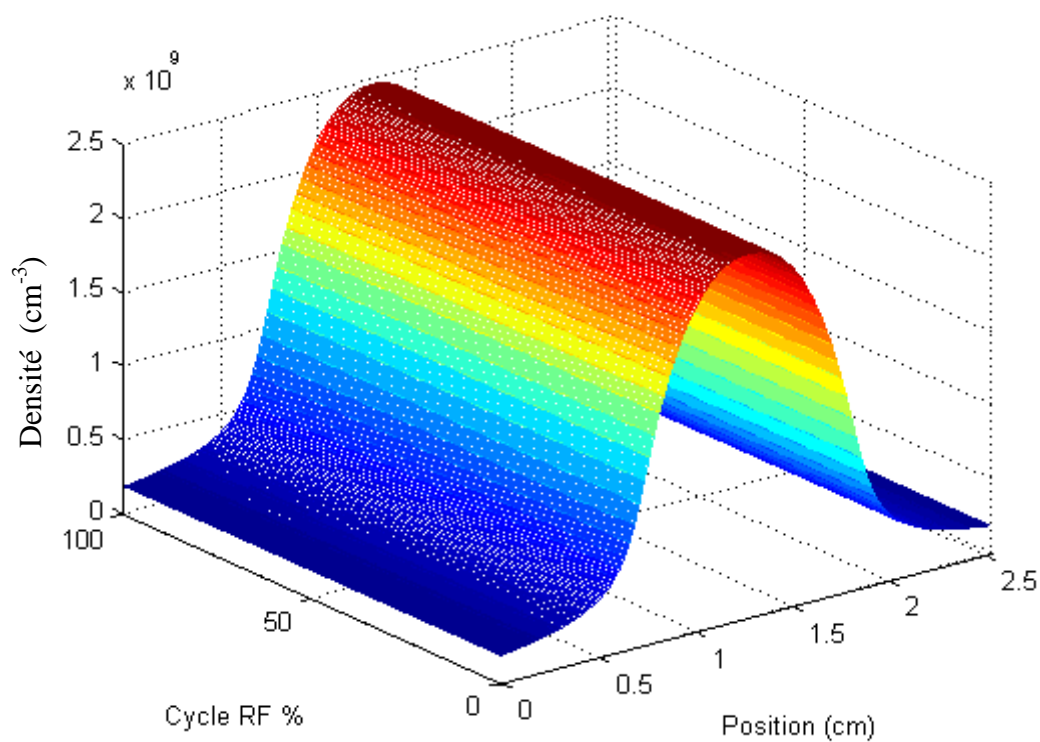


Fig. III-13 : Variation spatio-temporelle de la densité des ions Ar^+

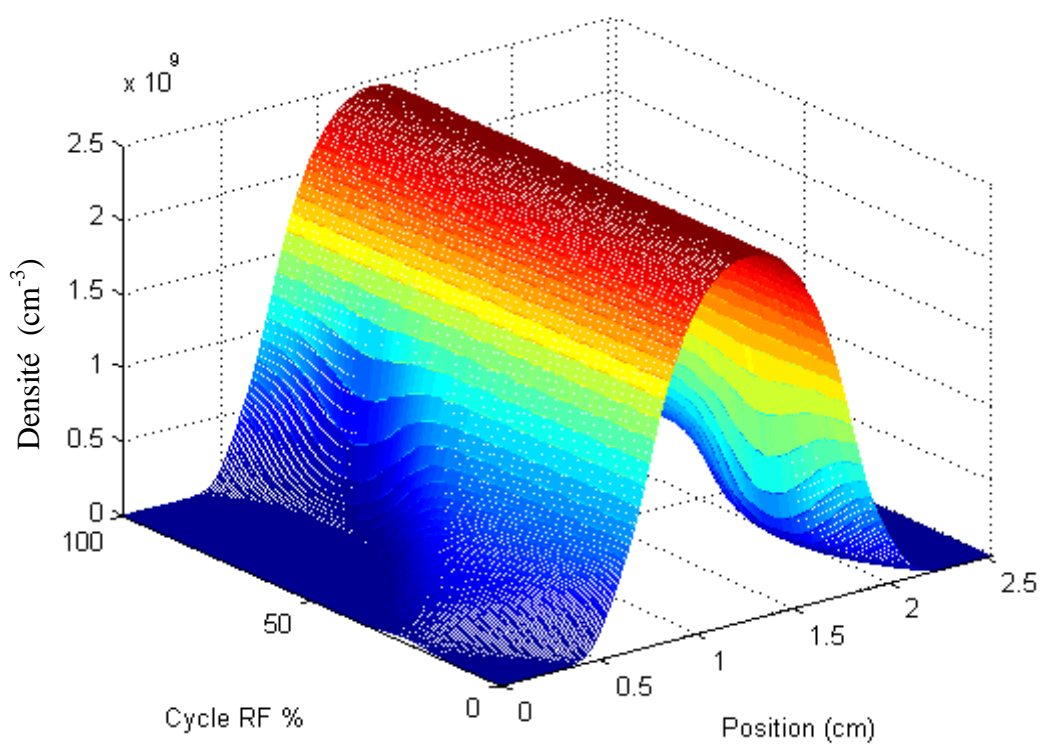


Fig. III-14 : Variation spatio-temporelle de la densité des électrons

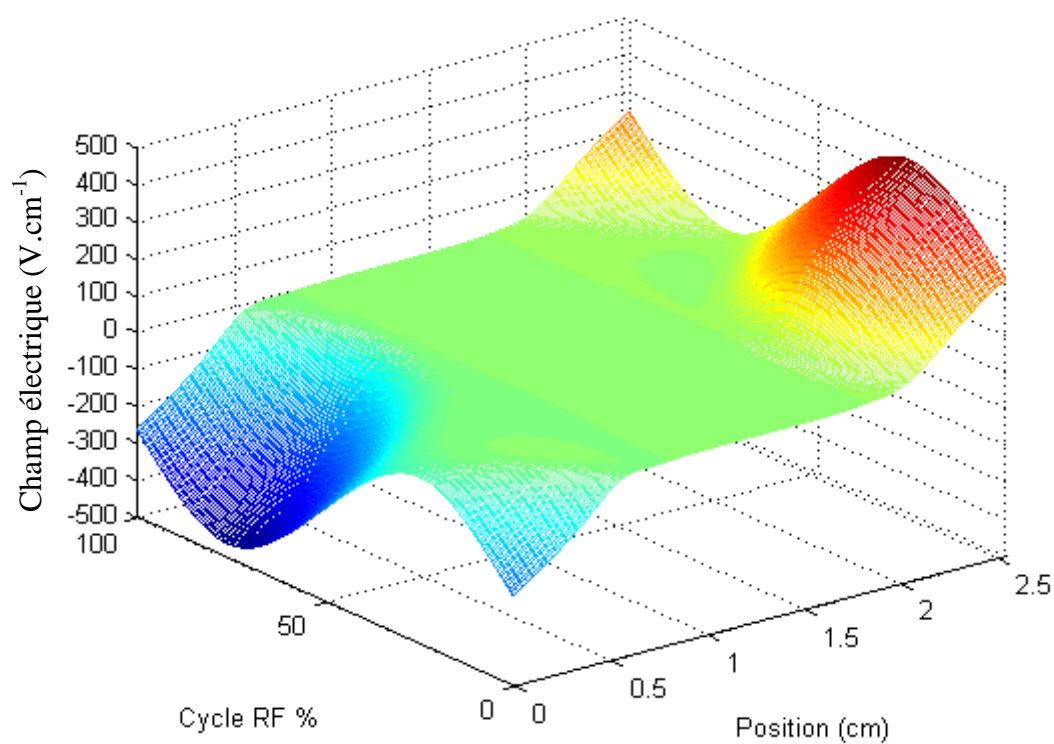


Fig. III-15 : Variation spatio-temporelle du champ électrique.

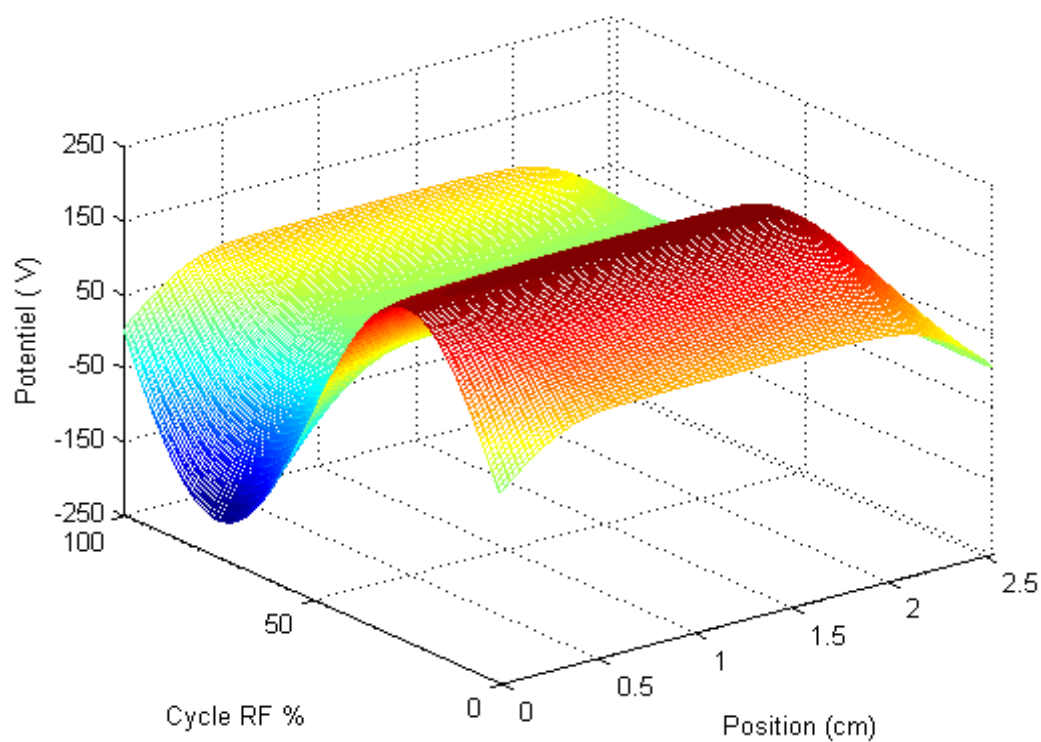


Fig. III-16 : Variation spatio-temporelle du potentiel plasma.

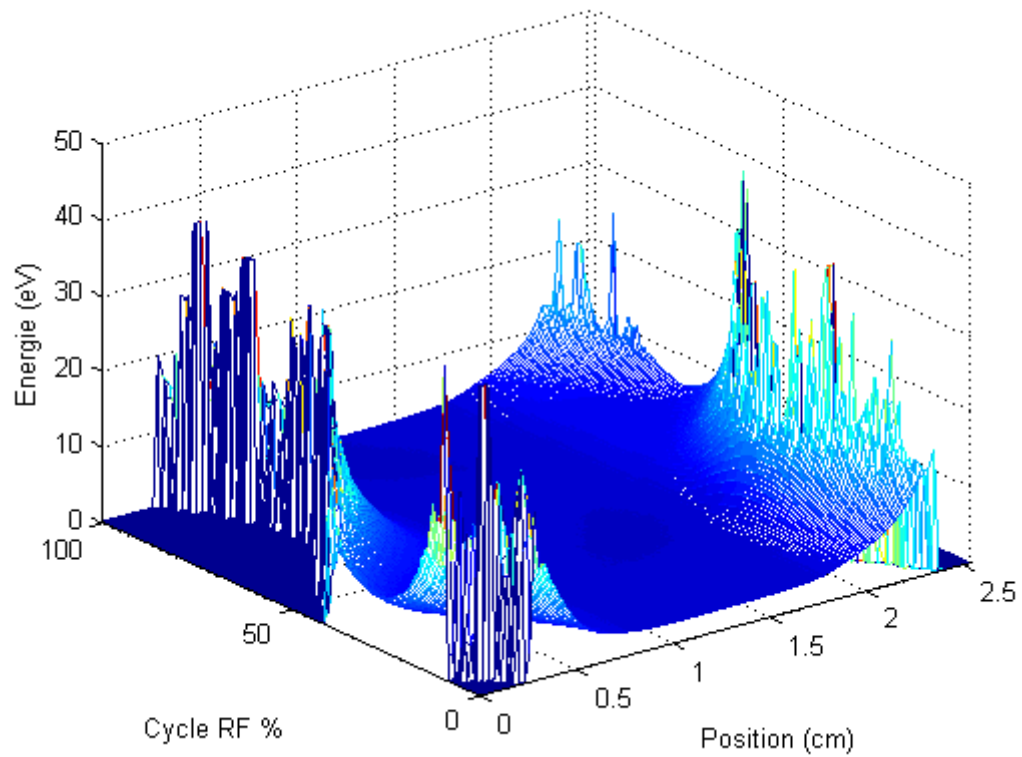


Fig. III-17 : Variation spatio-temporelle de l'énergie moyenne des électrons.

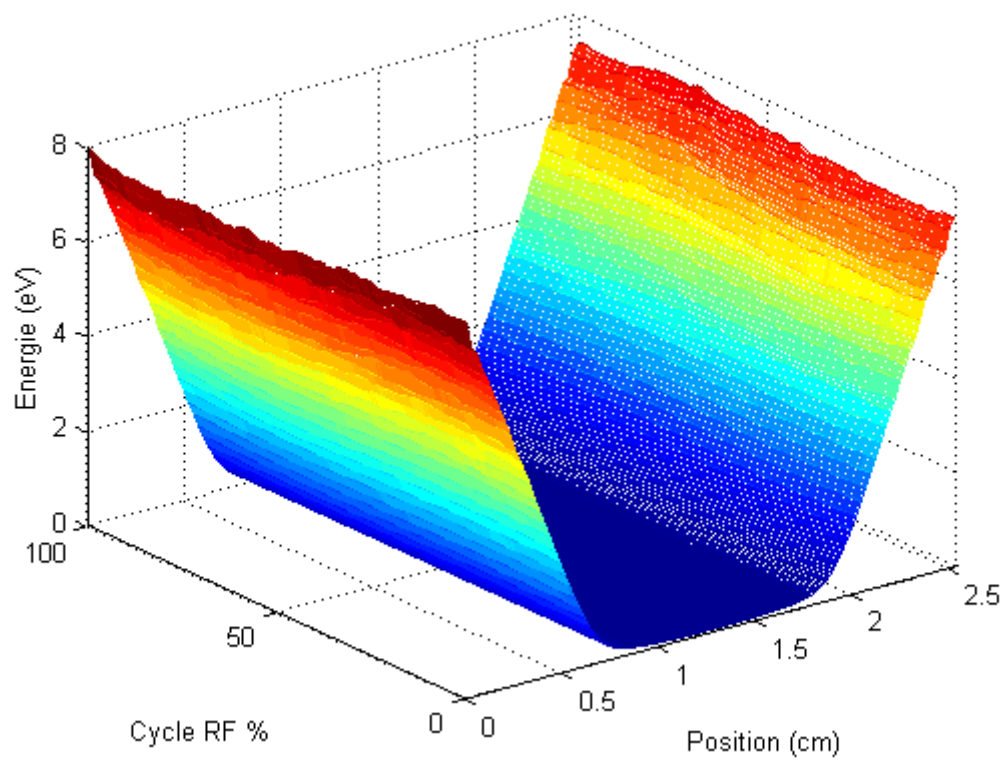


Fig. III-18 : Variation spatio-temporelle de l'énergie moyenne des ions (Ar^+).

III.3.3 Effet de la pression

Les figures III.19, III.20 et III.21 représentent les contours de la densité électronique pour 3 valeurs différentes de la pression du gaz : 50 mTorr, 75 mTorr et 100 mTorr.

Le premier effet de l'augmentation de la pression est l'augmentation concomitante de la fréquence de collision. Cela entraîne automatiquement l'augmentation la densité du plasma. On note sur les figures III.19 à III.20 une croissance de la densité des électrons quasi-proportionnelle à celle de la pression. La densité électronique au centre de la décharge est pratiquement doublée lorsque la pression est doublée : on a comme valeur de la densité électronique au centre de la décharge respectivement $2.4 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$, $3.9 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ et $5 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ lorsque la pression vaut respectivement 50 mTorr, 75 mTorr et 100 mTorr. En revanche, les épaisseurs des gaines diminuent lorsque la pression augmente à cause principalement de la diminution de la mobilité des ions positifs. La conséquence directe de cela est l'augmentation du champ électrique dans les gaines avec la pression comme le montre la fig. III.22. Cependant, bien que le champ électrique devienne plus important dans les gaines avec l'augmentation de la pression, l'énergie moyenne des ions positifs diminue dans les gaines parce que les libres parcours diminuent également dans les gaines qui deviennent plus collisionnelles lorsque la pression croît (fig.III-23). Ceci concerne aussi bien les collisions élastiques que le transfert de charge. La diminution de l'épaisseur des gaines en fonction de la pression participe aussi à la baisse de l'énergie moyenne des ions car ces derniers disposent d'une distance plus courte dans la gaine (région où le champ est plus fort) pour gagner de l'énergie.

La figure III-24 représente l'énergie moyenne des électrons pour les 3 valeurs croissantes de la pression du gaz. L'énergie moyenne des électrons est maximale dans la lisière gaine-plasma parce que les électrons énergétiques, accélérés par le champ vers la région plasma durant l'expansion de la gaine, ont tendance à pénétrer plus profondément dans la région plasma aux plus faibles pressions parce que la fréquence de collision est plus faible et que la gaine est plus large. A l'inverse, on remarque au centre de la décharge que l'énergie moyenne des électrons est un légèrement plus grande pour les pressions les plus élevées.

Les figures III-25, III-26 et III-27 représentent la fonction de distribution d'énergies électroniques (FDEE) calculée pour chaque pression et comparée à la distribution Maxwellienne ayant la même énergie moyenne. Quelque soit la pression la FDEE n'est pas maxwellienne mais l'écart par rapport à la distribution Maxwellienne diminue lorsque la pression du gaz augmente tout simplement parce que ce sont les collisions qui accentuent les déséquilibres avec le champ lorsqu'elles sont plus faibles. En fait, une telle comparaison mais effectuée avec les FDEE calculées à chaque instant du cycle et pour chaque position de l'espace inter-électrode peuvent donner une première indication sur la gamme de pression pour choisir entre un modèle particulaire ou un modèle fluide.

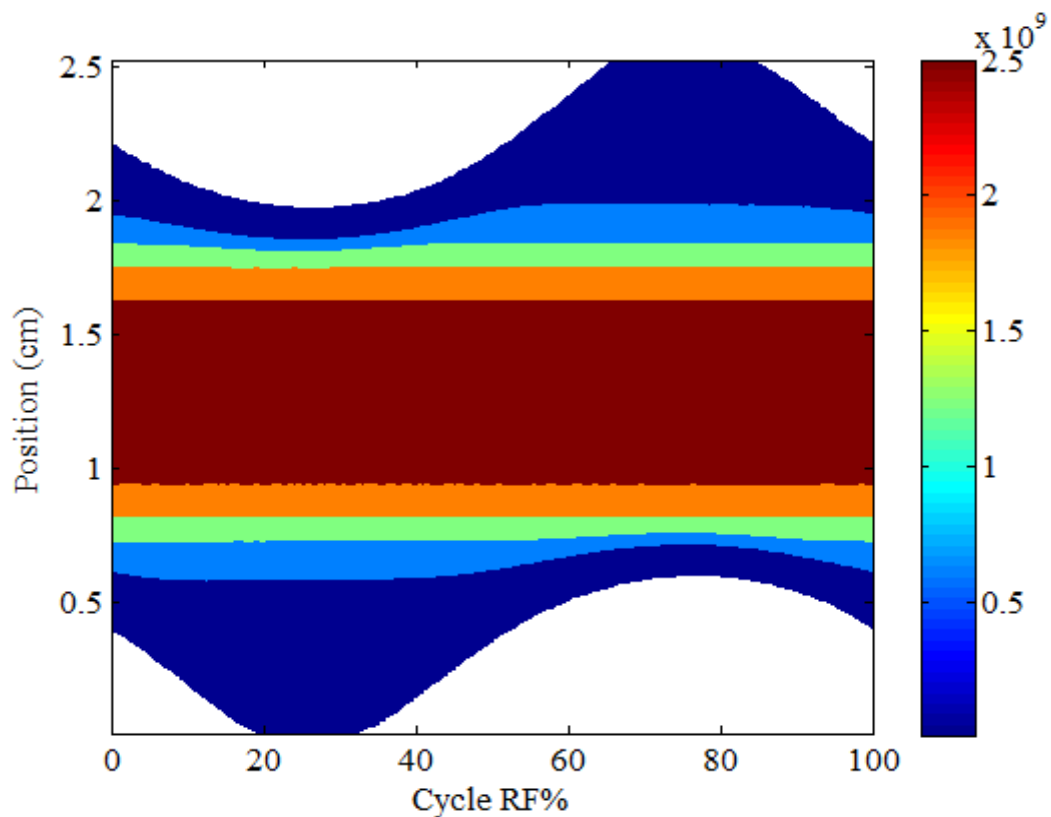


Fig. III-19 : Contours de la densité électronique pour une pression de 50 mTorr

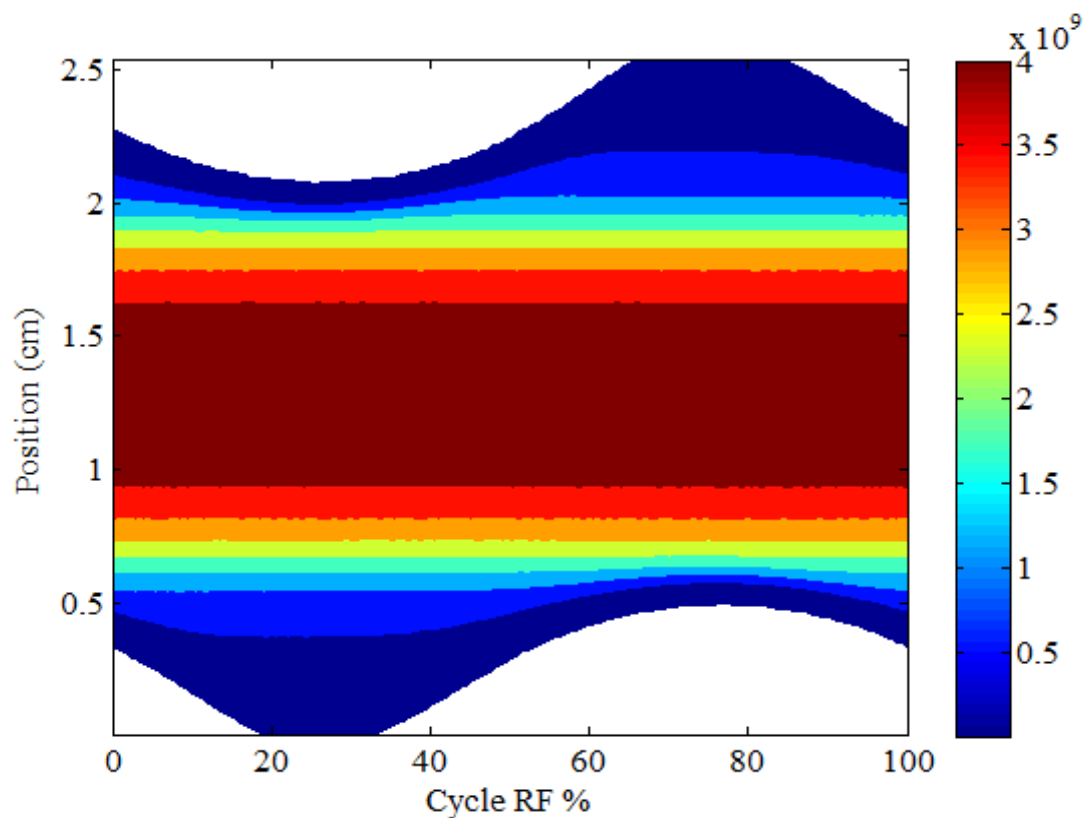


Fig. III-20 : Contours de la densité électronique pour une pression de 75 mTorr

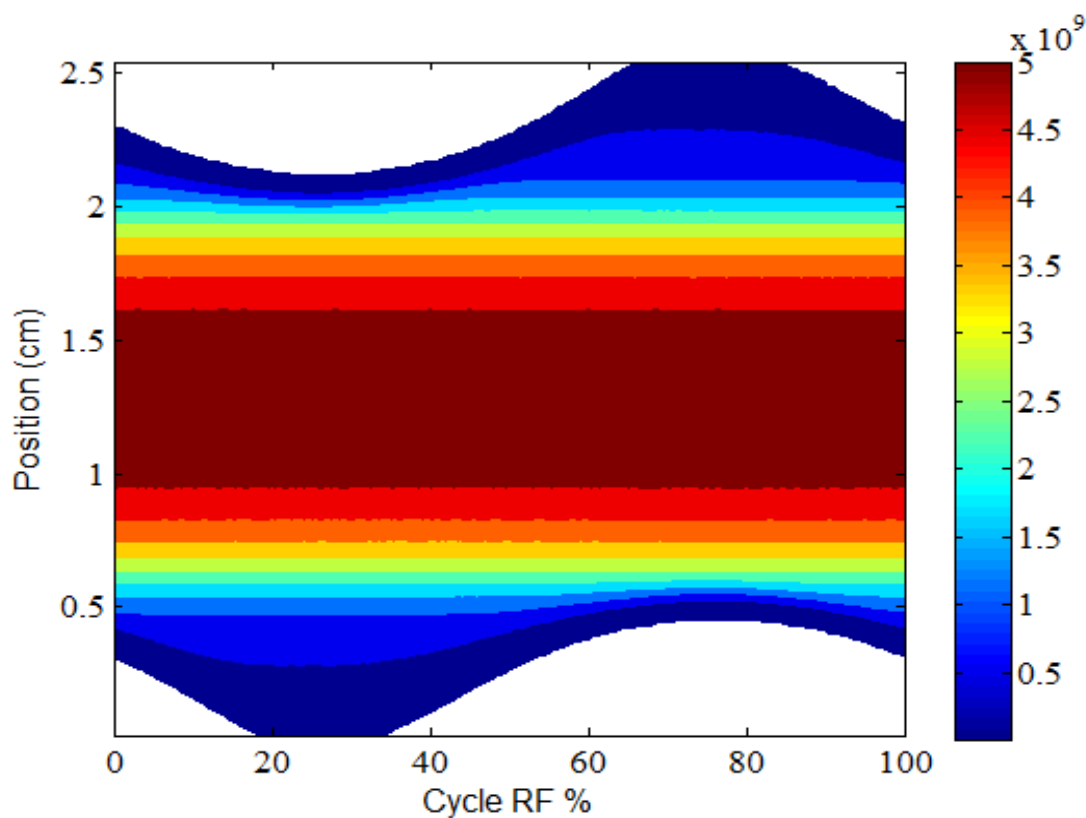


Fig. III-21 : Contours de la densité électronique pour une pression de 50 mTorr

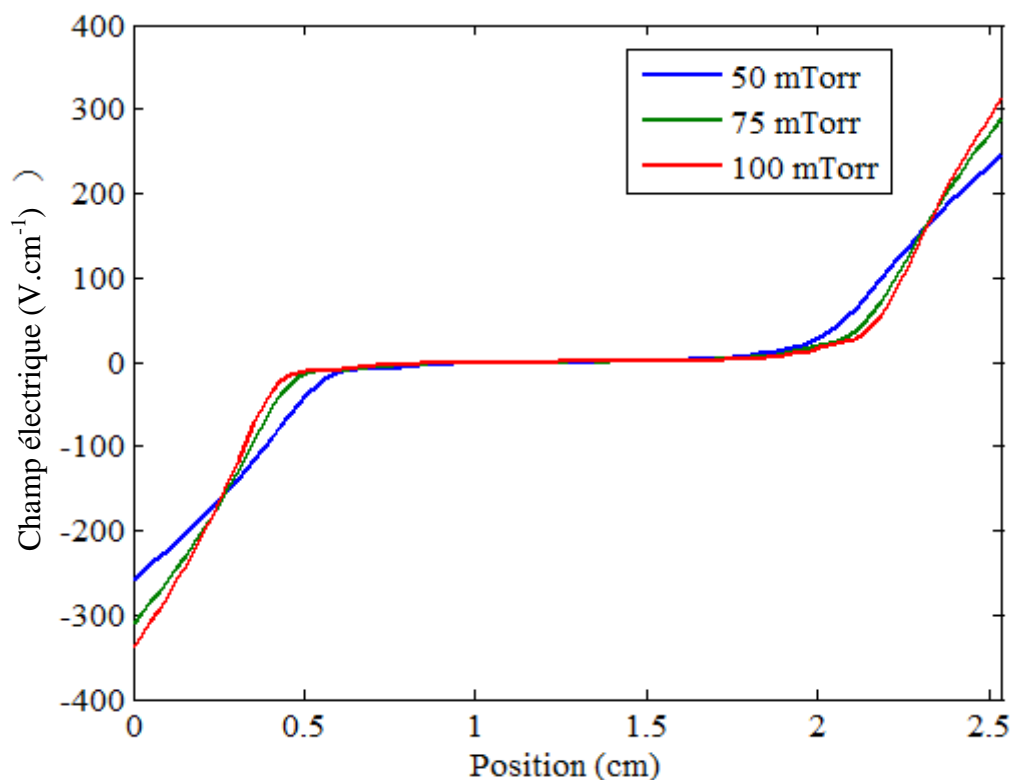


Fig. III-22 : Champ électrique calculé au début de cycle RF

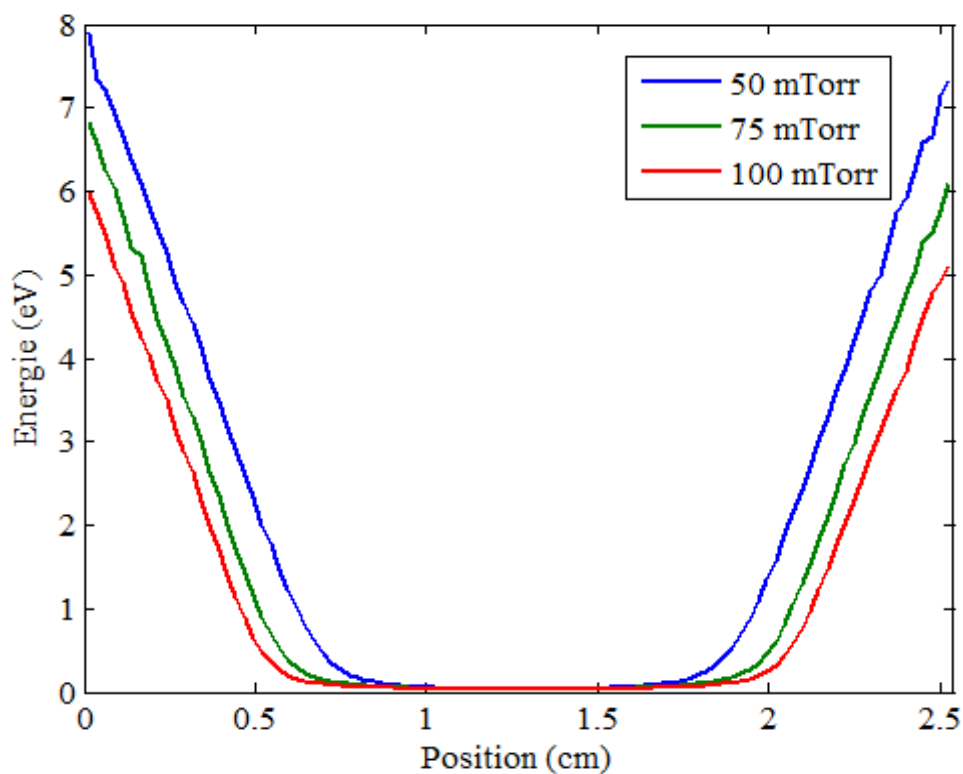


Fig. III-23 : Energie moyenne des ions (Ar^+) calculée au début de cycle RF

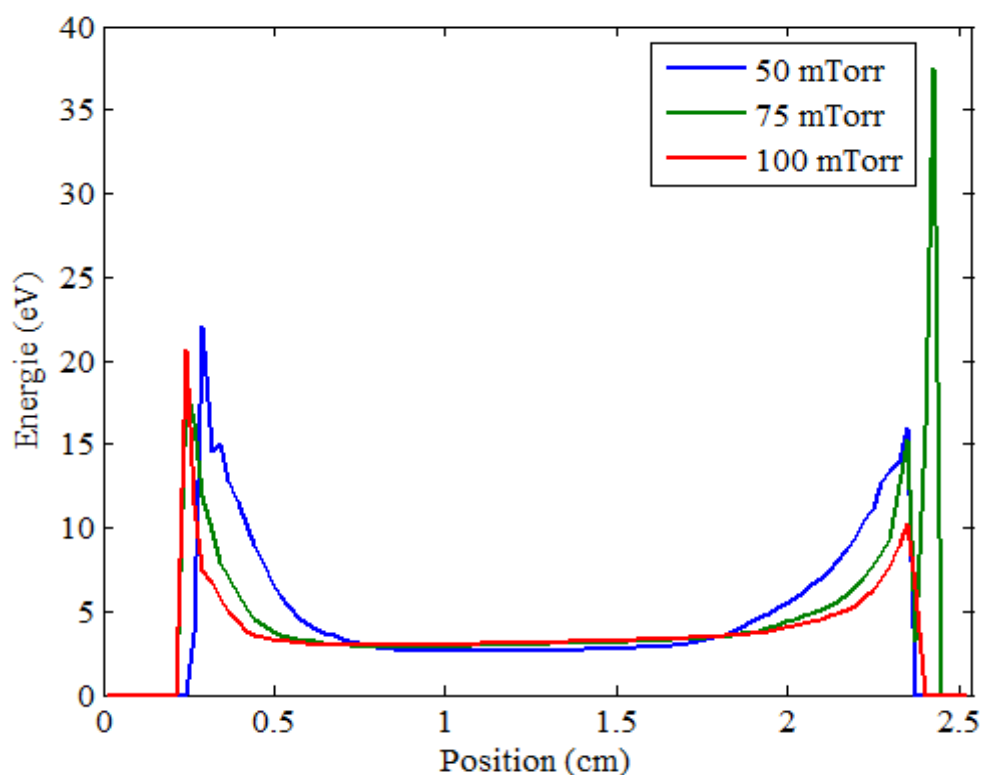


Fig. III-24 : Energie moyenne calculée des électrons au début du cycle RF

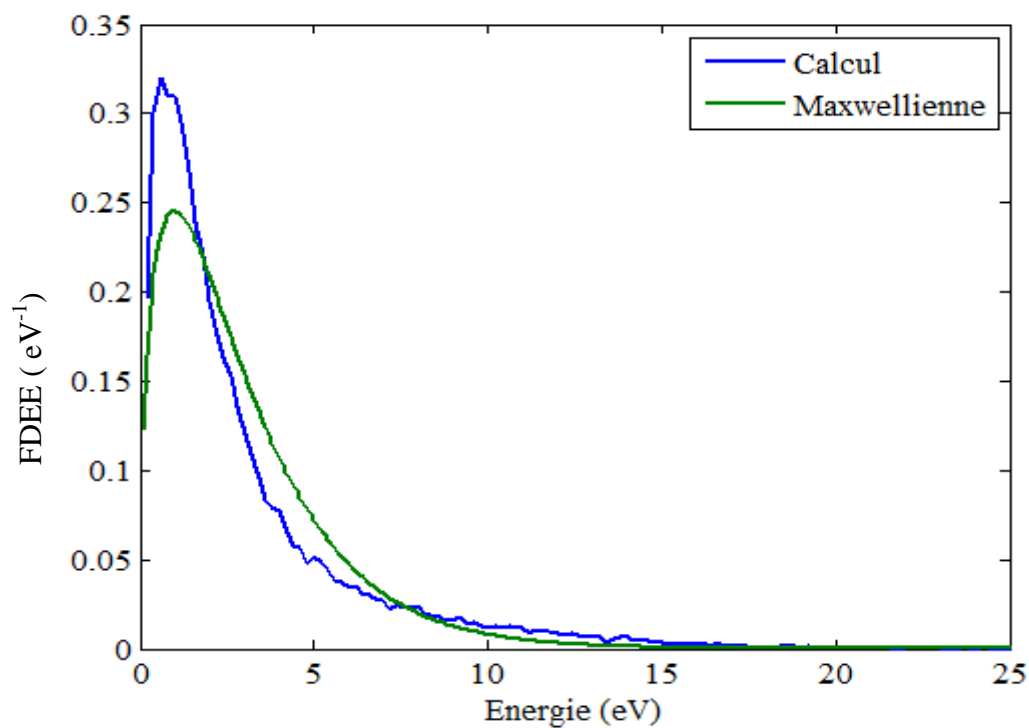


Fig. III-25 : Comparaison de la fonction de distribution d'énergies électronique (FDEE) calculée à la distribution Maxwellienne pour une pression de 50 mTorr.

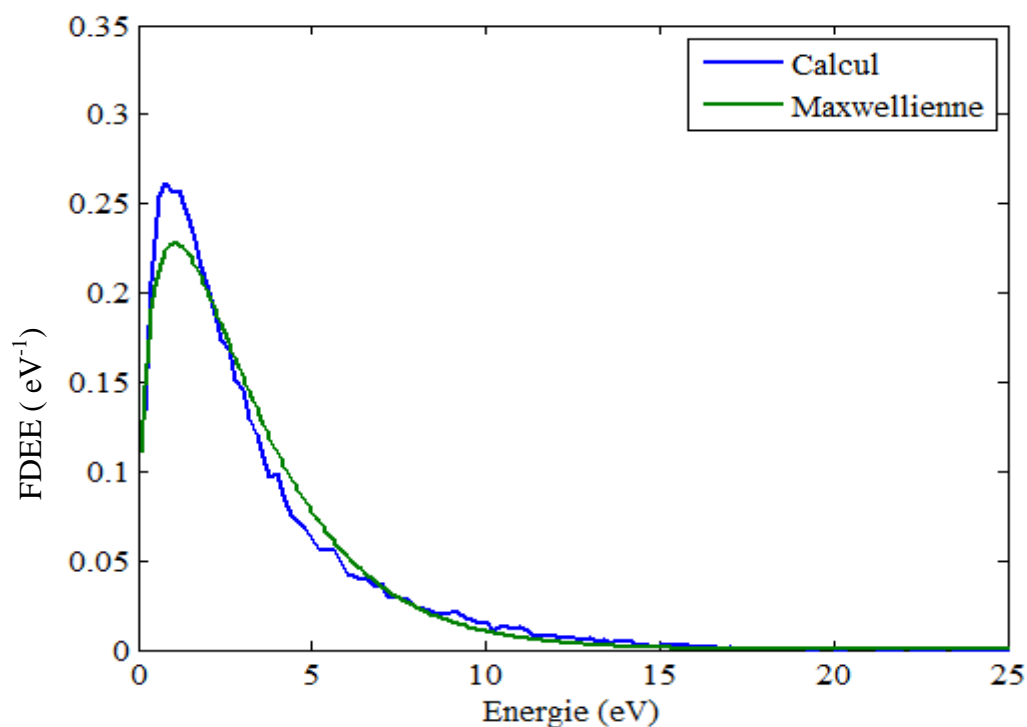


Fig. III-26 : Comparaison de la fonction de distribution d'énergies électronique (FDEE) calculée à la distribution Maxwellienne pour une pression de 75 mTorr

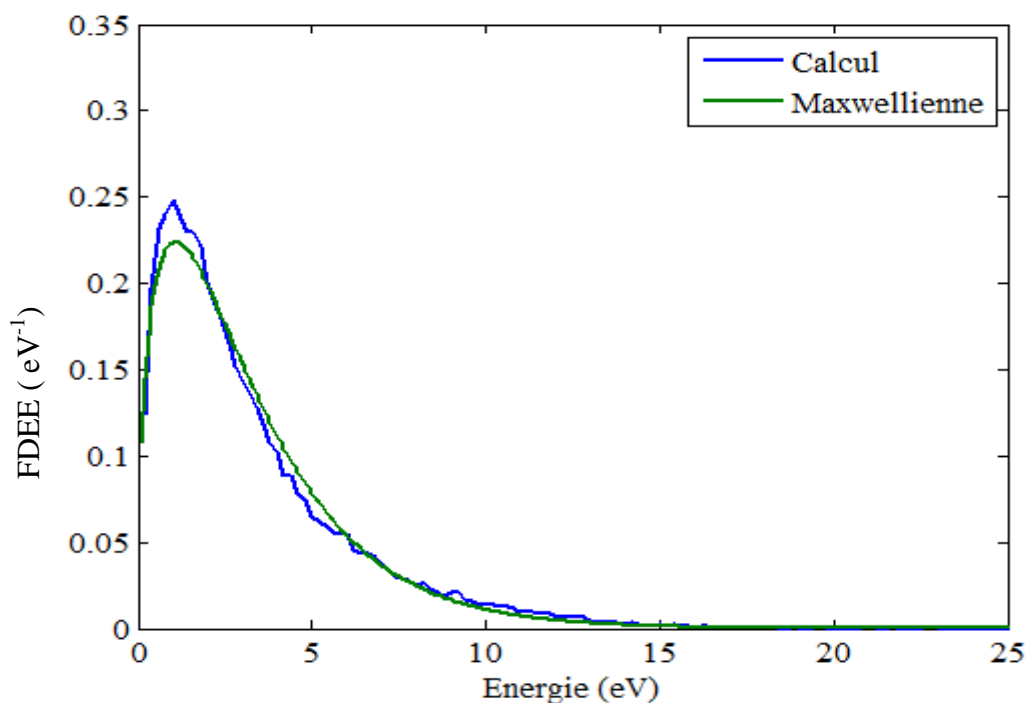


Fig. III-27 : Comparaison de la fonction de distribution d'énergies électronique (FDEE) calculée à la distribution Maxwellienne pour une pression de 100 mTorr

III.4 Résultats dans le cas d'une décharge radiofréquence asymétrique

Pour une décharge asymétrique le modèle unidimensionnel n'est plus valable, il est nécessaire de passer au modèle multidimensionnel (2D3V) ou (3D3V) selon la géométrie du réacteur plasma. Dans ce qui suit, on a utilisé un modèle particulaire multidimensionnel pour la simulation des particules chargées pour une géométrie cylindrique. L'équation de Poisson est résolue en géométrie 2D en tenant la densité moyenne des particules chargées pour les points qui ont la même distance (r) à l'axe de symétrie de révolution (voir la figure II-8, chapitre II).

La Figure.III-28 représente le schéma du domaine de simulation déjà considéré dans la littérature [Be-1].

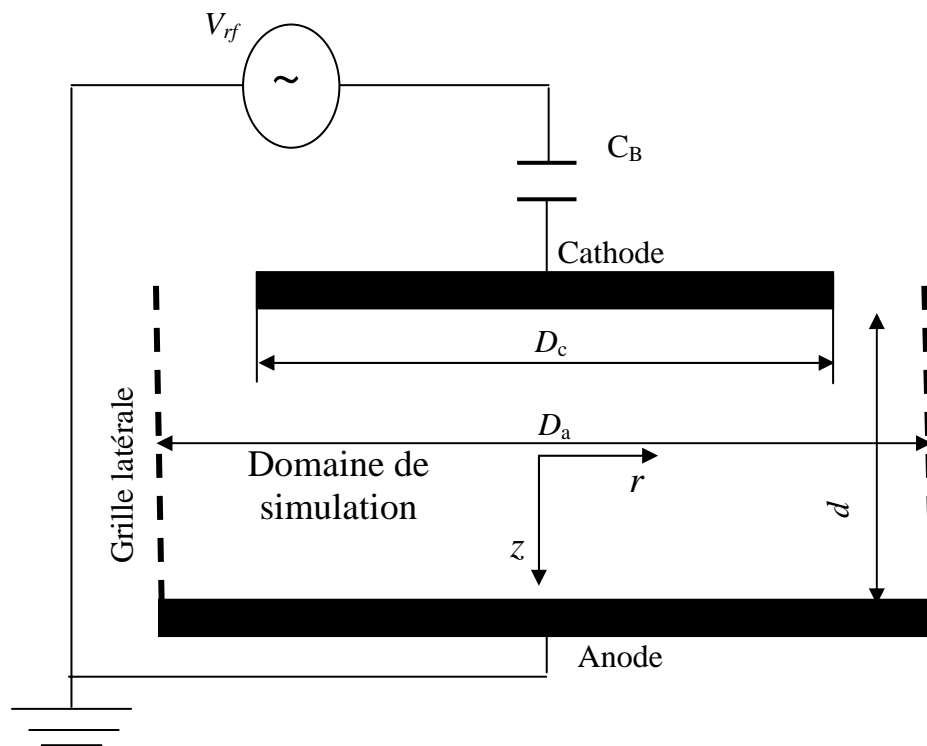


Fig. III-28 : Schéma du domaine de simulation [Be-1]

C_B est une capacité de blocage avec une impédance négligeable pour la fréquence d'excitation utilisée $C_B=100\text{pF}$. Le couplage avec le circuit extérieur est réalisé à travers cette capacité.

III.4.1 Caractéristiques électrodynamiques :

Les résultats sont obtenus pour une décharge d'argon dans un réacteur cylindrique schématisé sur la Figure III-28, avec $D_a=12$ cm, $D_c=10$ cm et $d=2.25$ cm, sous une tension radiofréquence de 200 V de crête (400V crête à crête), 13.56 Mhz de fréquence et une pression du gaz d'argon de 50 mtorr.

Au début de la simulation, le potentiel d'auto polarisation V_{dc} est égal à zéro. Ensuite lorsque les calculs convergent, un régime permanent est atteint avec un potentiel positif dans le domaine de simulation à l'exception du voisinage de la cathode où le potentiel décroît rapidement vers la valeur du potentiel d'auto polarisation V_{dc} qui apparaît juste à de la cathode (fig. III-29). La densité des électrons est représentée sur la figure III-30 et celle des ions sur la figure III-31. Ces densités sont comme attendu quasiment égales dans la région plasma au centre de la décharge (ce qui montre la neutralité de ce milieu) avec une valeur un peu plus importante à coté de la grille latérale. Cela est dû à la double expansion et contraction des gaines radiale et axiale, à cause de la variation temporelle de la tension de la source radiofréquence. Naturellement, les différences d'amplitude entre la densité des électrons et la densité des ions apparaissent dans les gaines. Contrairement au cas symétrique, ces différences sont aussi importantes dans la région cathodique que dans la région anodique à cause du potentiel d'auto polarisation. Dans les conditions de calcul, la densité maximale est située dans la région plasma au bord de la décharge dans la partie asymétrique ($r=6$ cm) et elle vaut $3.5 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$. Les densités sont plus faibles au centre de la décharge et correspondent à un ordre de grandeur environ 2 fois plus faible, qu'on retrouve dans les systèmes symétriques.

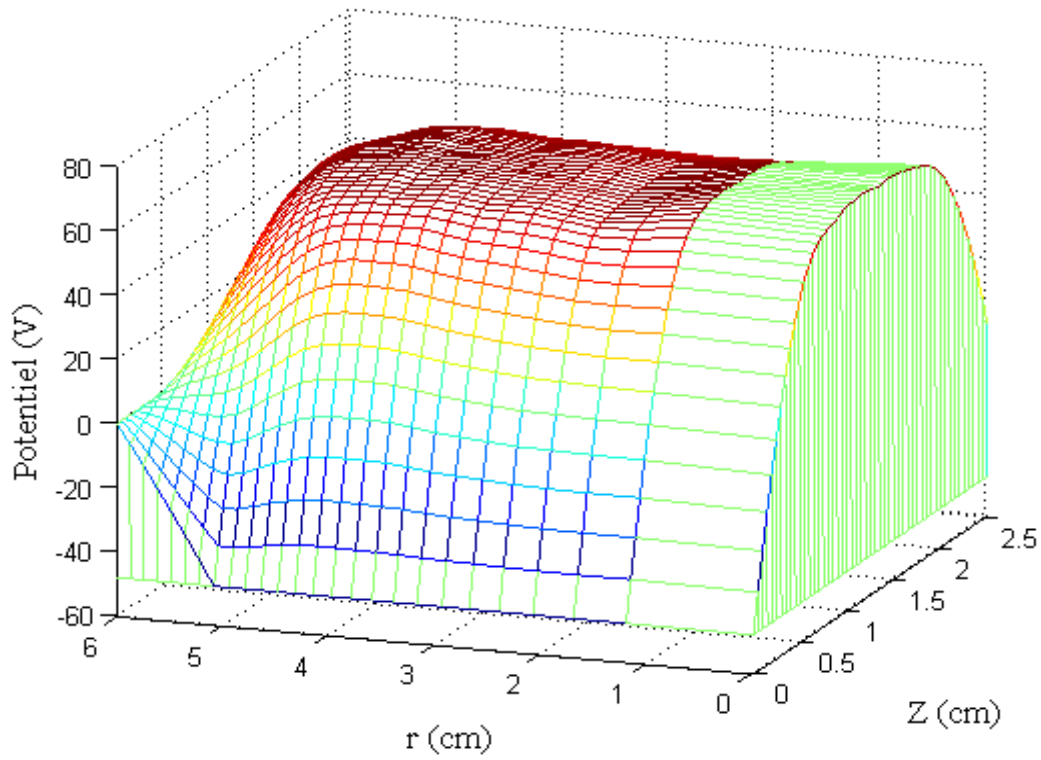


Fig. III-29 : Variation spatiale du potentiel plasma à l'instant $t=0\%T$

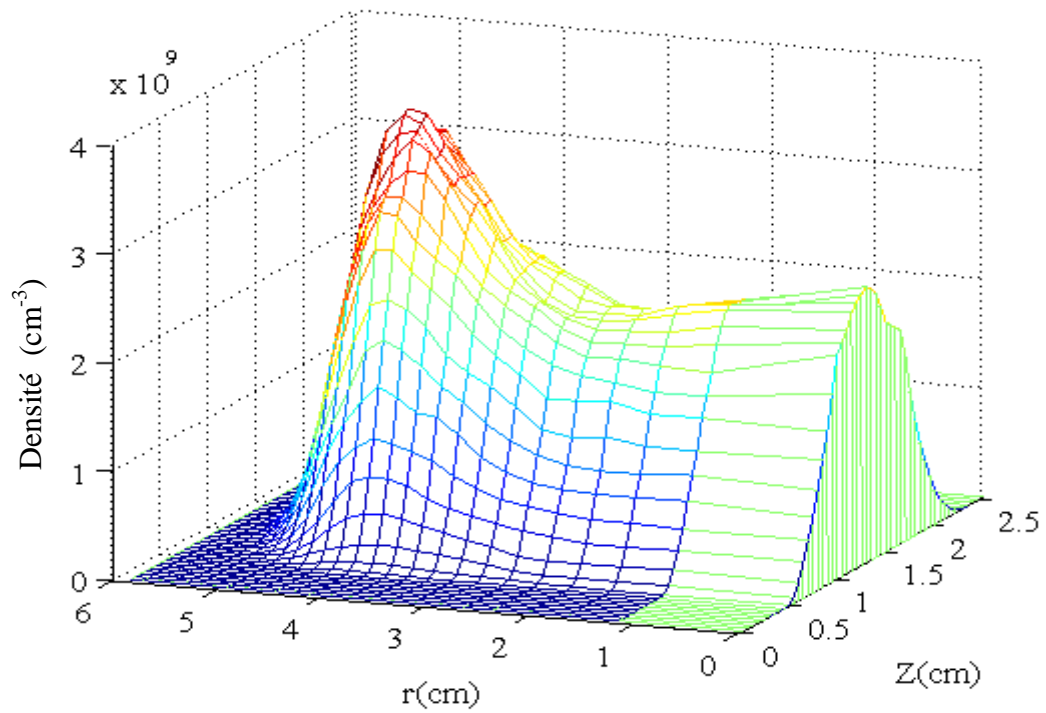


Fig. III-30 : Variation spatiale de la densité électronique à l'instant $t=0\%T$

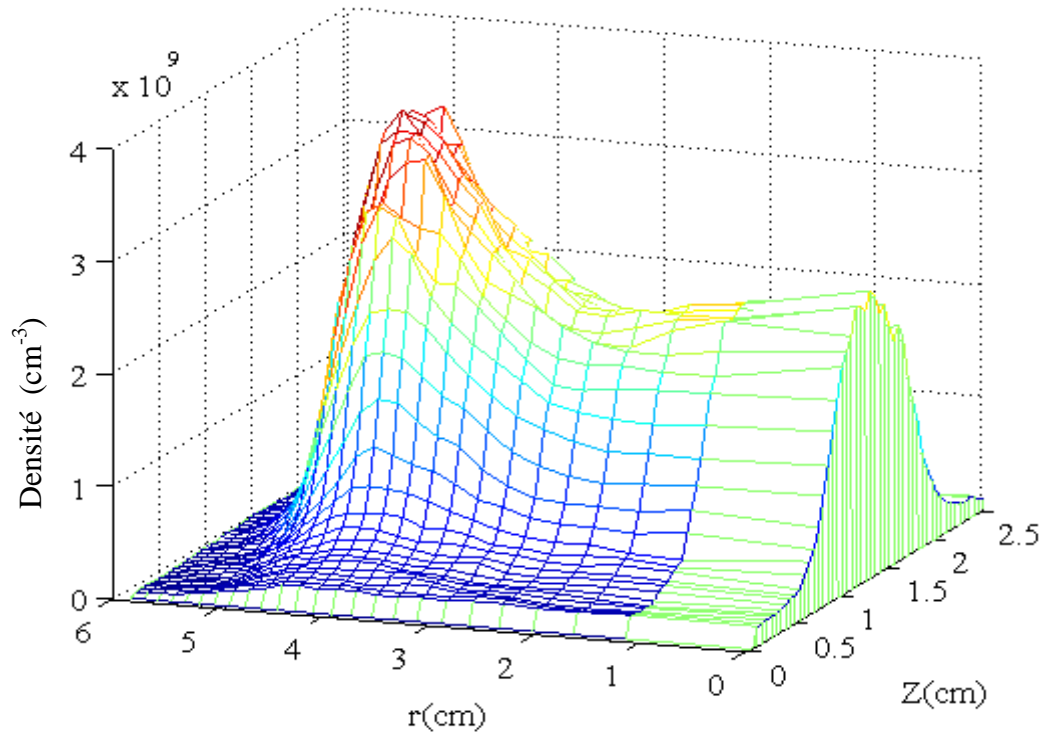


Fig. III-31 : Variation spatiale de la densité ionique à l'instant $t=0\%T$

III.4.2 Effet de la pression

Dans les mêmes conditions de simulations précédentes, les figures III-32 et III-33 illustrent les contours de la densité électronique pour une pression de 50 mTorr et 100 mTorr. Ces figures montrent que le volume occupé par le plasma augmente avec l'augmentation de la pression du gaz. Le premier contour représente une densité de $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$, qui donne une indication sur la réduction de l'épaisseur de la gaine qui diminue avec l'augmentation de la pression. Comme on l'a souligné dans le cas symétrique, cela est dû à la diminution de la mobilité des ions positifs à cause de l'augmentation de la fréquence de collisions (transfert de charge et collisions élastiques) avec la pression. La densité des électrons dans le plasma croît également avec la pression avec un facteur de quasi-proportionnalité. En effet, la densité maximale dans la région plasma qui est de $3.5 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ pour une pression de 50 mTorr devient égale à $6.5 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ pour une pression de 100 mTorr. Comme dans le cas symétrique, cette augmentation est une conséquence directe de l'augmentation de la fréquence de collision notamment des collisions ionisantes.

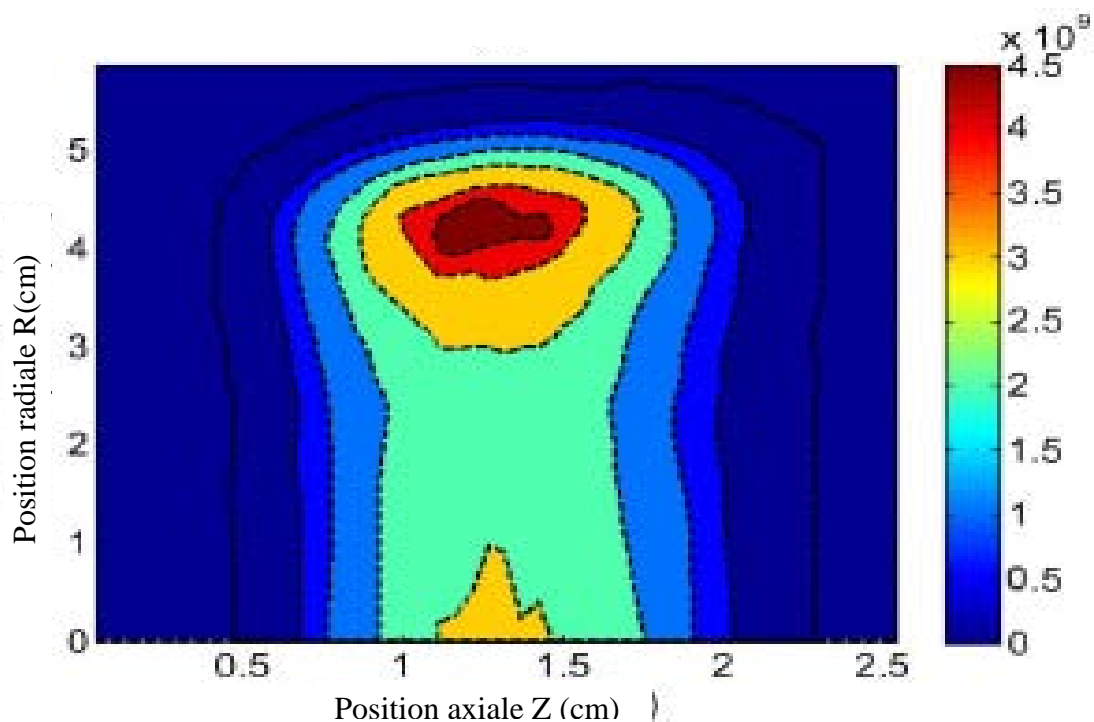


Fig. III-32 : Contours de la variation spatiale de la densité électronique à l'instant $t=0\%T$ pour une pression de 50 mTorr

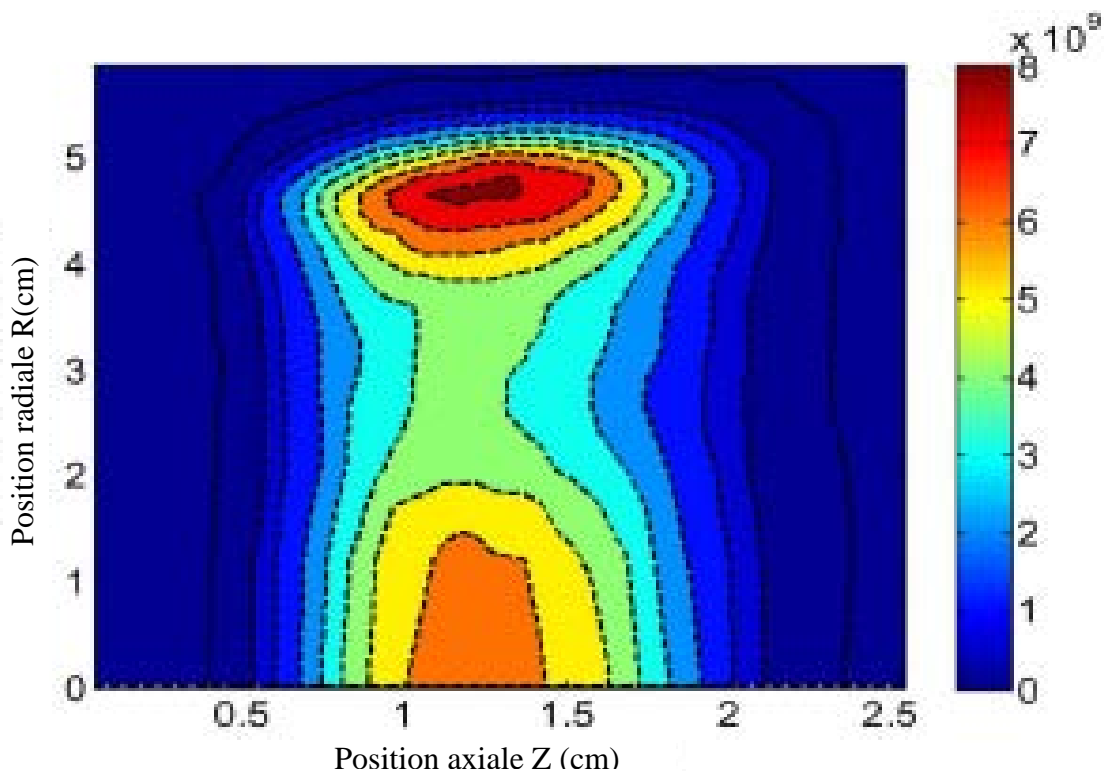


Fig. III-33 : Contours de la variation spatiale de la densité électronique à l'instant $t=0\%T$ pour une pression de 100 mTorr

III.5 Comparaison avec les résultats expérimentaux

Pour tester la validité du modèle, les résultats obtenus sont comparés avec les résultats expérimentaux de *Mike Hopkins* [Ho-1] qui a mesuré la densité des électrons par deux techniques différentes. Il a effectué une mesure directe par interférométrie et une mesure indirecte où il a estimé cette densité à travers la densité des ions avec un facteur de correction. La Figure III-34 représente la comparaison entre les densités calculées au centre de décharge pour 50, 75 et 100 mTorr de pression et pour une tension de 13.56 Mhz de fréquence et de 200V de crête. On remarque que les résultats calculés sont en accord avec les résultats expérimentaux.

Des comparaisons sont également effectuées avec d'autres résultats de la littérature. La figure III-35 montre une comparaison avec les mesures de Bletzinger [Bl-1] et Overzet [Ov-1] et les résultats calculés à une pression de 100 mTorr, pour différentes tensions radiofréquences. La aussi il y a un de bons accords entre nos calculs et les mesures. Ces accords sont le signe de la cohérence et de la validité du modèle particulière développé dans ce travail.

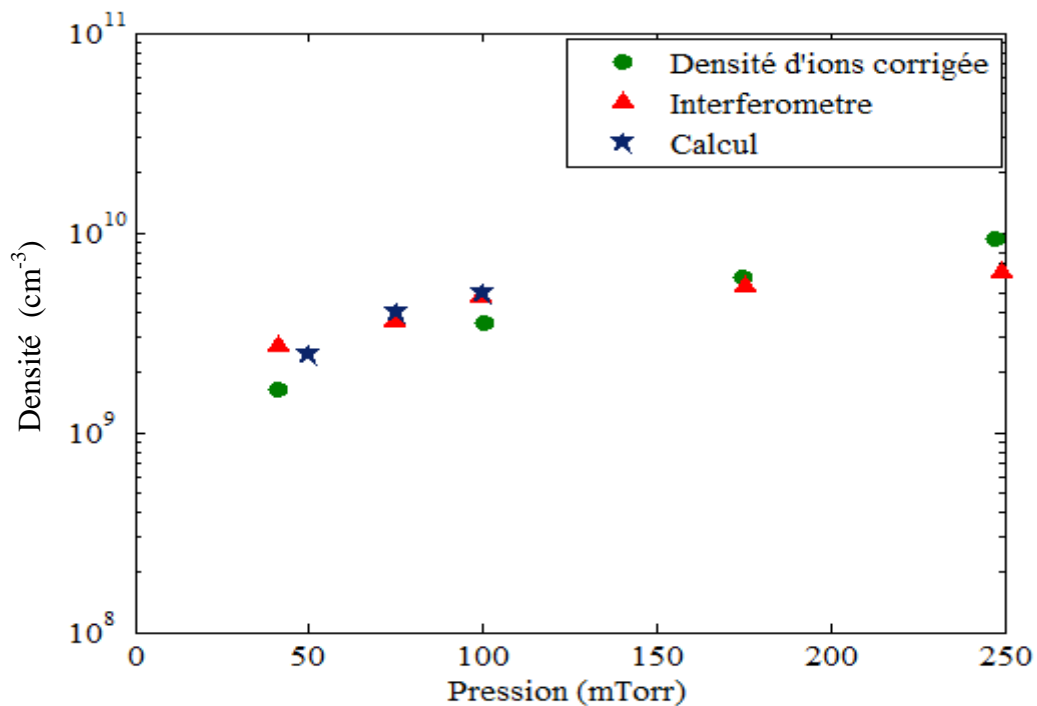


Fig. III-34 Comparaison entre les résultats calculés et les' expérimentaux, en variant la pression

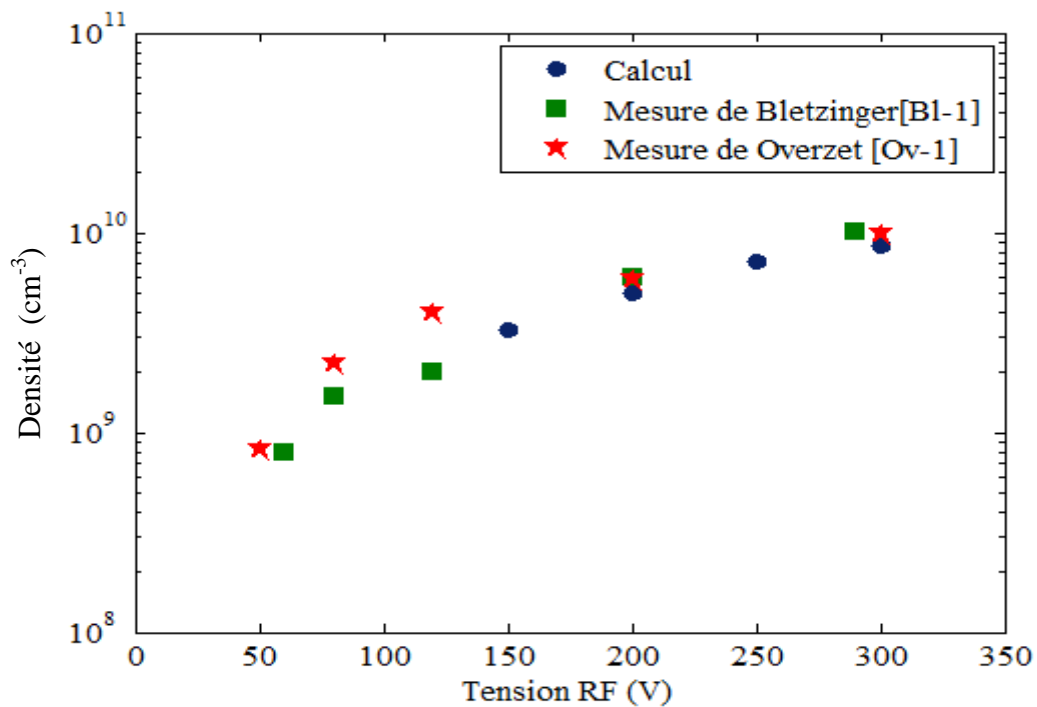


Fig. III-35 Comparaison entre les résultats calculés et les résultats expérimentaux, en variant la tension radiofréquence

III.6 Conclusion

Le modèle particulaire développé dans ce travail est basé sur l'estimation optimisée du libre parcours pour le traitement des collisions. Il est utilisé pour la simulation électrodynamiques des décharges RF à basses pressions pour déterminer les variations spatio-temporelles des fonctions de distribution des électrons et des ions ainsi que leurs densités, leurs énergies moyennes, le potentiel et le champ électriques de charge d'espace dans les gaines et la région plasma. L'objectif étant de se servir, après l'avoir validé, de cet outil de modélisation des décharges RF pour contribuer à l'optimisation des caractéristiques électriques et énergétiques en fonction des paramètres opératoires comme la pression, la géométrie, la tension d'alimentation, etc.

Les calculs ont été effectués d'abord dans le cas d'une décharge RF dans l'argon pur parce que l'argon est le gaz tampon utilisé dans les mélanges Ar/O₂ étudié dans le chapitre IV dans le cas des applications de pulvérisation et dépôt dans les réacteurs magnétron. La seconde raison des tests effectués dans l'argon dans ce chapitre est motivée par les données

expérimentales disponibles dans la littérature dans les décharges RF dans l'argon pour valider notre modèle particulière.

Dans ce chapitre on a montré en particulier :

- La validité des sections efficaces électron-Ar et $\text{Ar}^+\text{-Ar}$, en comparant les coefficients de transport calculés en fonction du champ électrique par une méthode de Monte Carlo adaptée en milieu homogène en utilisant les jeux de sections efficaces sélectionnés à partir de la littérature (électron-Ar) ou calculés ($\text{Ar}^+\text{-Ar}$) et certaines mesures expérimentales déjà disponibles.
- Le bon choix du critère de convergence de la méthode par rapport à l'évolution temporelle de la densité plasma au centre de la décharge. Dans les conditions de calculs, il faut environ 700 cycles RF pour atteindre le régime permanent.
- La validité du modèle particulière à l'aide des bons accords avec plusieurs mesures de densités électroniques de la littérature dans le cas de décharges RF dans l'argon
- L'adaptation du modèle aussi bien au cas des décharges symétriques qu'asymétriques avec un effet, clairement souligné, dû à la présence de la tension d'auto-polarisation qui génère des régions de plus haute densité plasma à proximité des électrodes asymétriques.
- L'effet d'un paramètre opératoire comme la pression sur les caractéristiques électriques et énergétique des décharges RF symétriques et asymétriques où on voit que la densité plasma croît de façon quasi-proportionnelle à la pression à cause de l'augmentation de la fréquence de collision et que l'épaisseur des gaines est inversement proportionnelle à la pression à cause de l'inertie des ions qui est plus importante lorsque la pression augmente.

Le suivant chapitre est consacré à l'étude d'une décharge radiofréquence dans un mélange Argon-Oxygène, et cela en présence et en absence du champ magnétique.

CHAPITRE : IV

DECHARGE RADIOFREQUENCE DANS LE
MELANGE Ar/O₂ :

INFLUENCE DU CHAMP MAGNETIQUE ET
DE LA PRESSION

IV.1 Introduction

Actuellement, l'une des plus importantes applications des plasmas réactifs à faible pression est le dépôt de couches minces de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres par pulvérisation cathodique. Il y a quelque temps, ces procédés étaient réservés aux domaines spatial et aéronautique. Maintenant, ces procédés sont abordables économiquement, pour d'autres secteurs d'activité aussi variés que la décoration ou le biomédical. La plupart des machines de dépôt par pulvérisation fonctionnent en diode. Cependant dans le cas particulier où on utilise des cibles isolantes, l'utilisation d'un système radiofréquence est incontournable.

Dans le chapitre trois on a montré les caractéristiques d'une décharge radiofréquence dans le cas d'un gaz électropositif (Argon pur). Naturellement, les caractéristiques de la décharge vont être complètement différentes dans le cas de gaz ou de mélanges incluant un gaz électronégatif. Comme nous le verrons dans ce chapitre, la présence des ions négatifs va notamment influencer les épaisseurs des gaines et modifier les caractéristiques du plasma.

Pour avoir des flux ioniques très importants dans les gaines, et par suite un taux de pulvérisation important, il est indispensable d'appliquer un champ magnétique en plus du champ électrique RF (réacteur magnétron).

Dans ce chapitre on commence par la collecte, la détermination puis la validation des sections efficaces de différents types de collision nécessaires aux modèles particuliers notamment les interactions des ions Ar⁺, O₂⁺ et O⁻ avec le mélange gazeux. Ensuite, on rappelle l'écriture des trajectoires des particules chargées en présence des champs électrique et magnétique croisés. Ceci est suivi de l'analyse des résultats obtenus dans un mélange Argon-Oxygène en fonction de la pression partielle en l'absence de champ magnétique. On finit le chapitre par l'analyse des caractéristiques électriques et énergétiques de la décharge RF en fonction de l'amplitude du champ magnétique appliqué perpendiculairement au électrique RF dans le cas d'un mélange spécifique Ar(90%)/O₂(10%) généralement utilisé pour la pulvérisation cathodique pour la fabrication des nano-films d'oxyde.

IV.2 Données de Base dans le mélange Argon-Oxygène

IV.2.1 Sections efficaces de collision électron-neutre

La molécule d'oxygène (O₂) est l'une des principales composantes de l'atmosphère. L'oxygène joue également un rôle important dans le traitement de divers plasmas. Les décharges dans les mélanges d'oxygène sont d'une importance pratique, notamment parce que O₂ est l'une des plus simples gaz électronégatif avec basses états métastables.

Avant de montrer les résultats obtenus pour une décharge radiofréquence dans notre mélange Argon-Oxygène, il est nécessaire de sélectionner les sections efficaces de collisions *électron-neutre* à utiliser pour les différentes collisions considérées. Les principales collisions possibles dans le mélange argon-oxygène sont les suivants:

- (1) $e^- + Ar \rightarrow e^- + Ar$ (élastique)
- (2) $e^- + Ar \rightarrow e^- + Ar^*$ (excitation métastable)
- (3) $e^- + Ar \rightarrow 2e^- + Ar^+$ (Ionisation)
- (4) $e^- + O_2 \rightarrow e^- + O_2$ (élastique)
- (5) $e^- + O_2 \rightarrow e^- + O_2(r)$ (excitation rotationnelle)
- (6-9) $e^- + O_2 \rightarrow e^- + O_2(v=n, n=1,4)$ (excitation vibrationnelle)
- (10) $e^- + O_2 \rightarrow e^- + O_2(a^1\Delta_g)$ (excitation métastable)
- (11) $e^- + O_2 \rightarrow e^- + O_2(b^1\Sigma_g^+)$ (excitation métastable)
- (12) $e^- + O_2 \rightarrow e^- + O + O^-$ (Attachement dissociatif)
- (13) $e^- + O_2 \rightarrow e^- + O_2(A^3\Sigma_u^+, A'^3\Delta_u, c^1\Sigma_u^-)$ (excitation métastable)
- (14) $e^- + O_2 \rightarrow e^- + O(^3P) + O(^1D)$ (Dissociation)
- (15) $e^- + O_2 \rightarrow e^- + O(^1D) + O(^1D)$ (Dissociation)

- (16) $e^- + O_2 \rightarrow 2e^- + O_2^+$ (Ionisation)
- (17) $e^- + O_2 \rightarrow e^- + O(^3P) + O(^3P)$ (Dissociation)
- (18) $e^- + O_2 \rightarrow 2e^- + O^+ + O$ (Ionisation dissociative)
- (19) $e^- + O_2 \rightarrow e^- + O^* + O$ (Emission 135.6nm , 130.4 nm)

Les sections efficaces des collisions *électron-Argon (neutre)* sont celles utilisées dans le chapitre trois et la figure IV-1 montre les sections efficaces des collisions *électron-molécule d'oxygène neutre* [Yu-1].

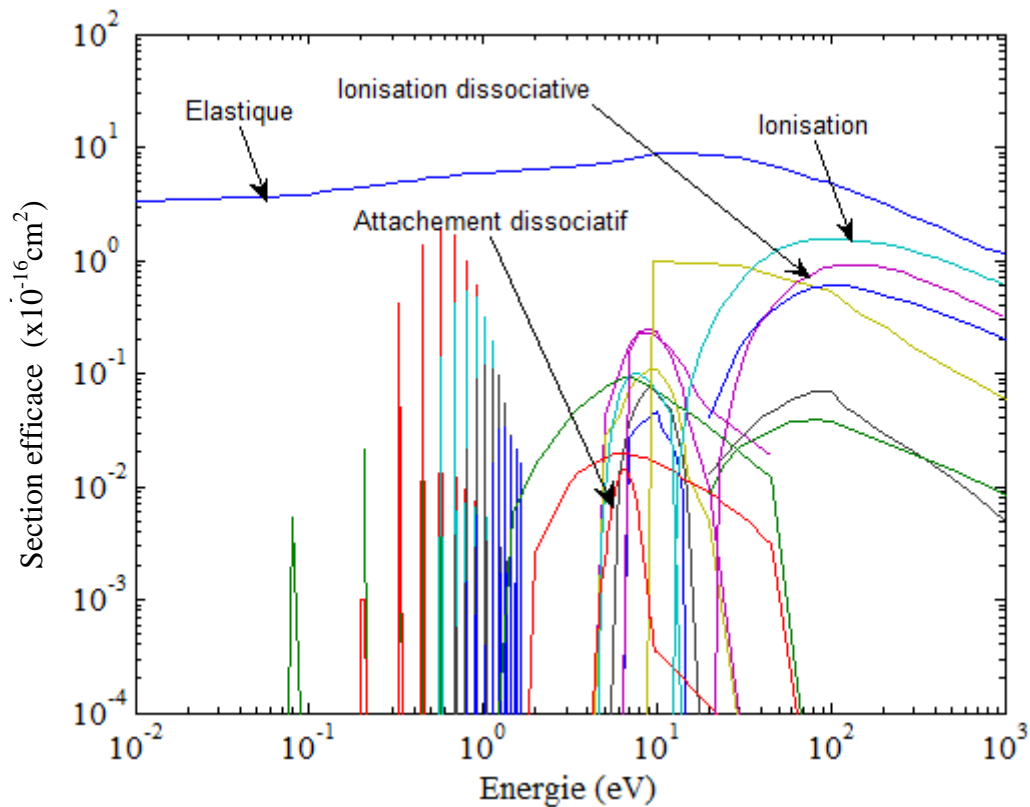


Fig. IV-1 : Sections efficaces de collision électron-Oxygène (molécule neutre)

IV.2.1 Sections efficaces de collision ion-neutre

Les ions dominants dans les décharges à basse pression pour un mélange Ar/O₂ sont : Ar⁺, O₂⁺ et O⁺. La densité des ions O⁺ et O₂⁺ est très faibles ([Yo-1],[Le-1], [Ag-1], [Sh-2]).

Les sections efficaces des collisions élastique et transfert de charge, que ce soit pour les ions d'argon, ou les ions d'oxygène sont calculées en se basant sur une approche simple basée sur le potentiel d'interactions inter-particulaires. Plusieurs types de potentiel inter-particulaires sont décrits dans la littérature :

Potentiel de Thomas-Fermi : Il est possible d'écrire pour toute interaction, symétrique ou non, l'expression de son potentiel $U(r)$ suivant la forme :

$$U(r) = \sqrt{A_1 A_2} \exp\left(-\frac{B_1 + B_2}{2} r\right) \quad (\text{IV-1})$$

A_1, B_1 et A_2, B_2 sont les coefficients de Born – Mayer, des particules cible et projectile (1 et 2 respectivement). Abrahamson [Ab-1] donne, pour les atomes dont le nombre de charge est compris entre 2 et 105, les coefficients de Born - Mayer pour les potentiels d'interaction de ce type. r est la distance inter-particulaire

Potentiel en puissance de r : Ce potentiel est donné par l'expression suivante :

$$U(r) = \frac{V_0}{r^n} \quad (\text{IV-2})$$

Généralement $n=4$ dans le cas du potentiel classique de polarisation, et V_0 est déterminé à partir de la polarisabilité de la particule cible (voir par exemple Lieberman [Li-1]).

Potentiel de Morse : Le potentiel de Morse [Mo-1], nommé d'après le physicien Philip Morse, est applicable pour une molécule diatomique. Ce potentiel est donné par l'expression suivante :

$$U(r) = D_e \left[\exp(-2\beta(r-r_m)) - 2\exp(-\beta(r-r_m)) \right] \quad (\text{IV-3})$$

D_e : est la profondeur du puits de potentiel, r_m la distance inter-particulaire correspondant à l'équilibre (c'est-à-dire correspondant au minimum du potentiel) et β un coefficient.

Potentiel de Lennard-Jones : Il est souvent utilisé pour décrire les interactions entre deux atomes au sein d'un gaz monoatomique. Son expression en fonction de la distance r entre les deux noyaux atomiques est :

$$U(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \quad (\text{IV-4})$$

A , B sont des coefficients proportionnels à l'énergie du puits de potentiel et à la distance minimale d'approche. Le terme à la puissance 6, terme attractif dominant à grande distance, porte le nom d'interaction de *Van der Waals*.

Potentiel Buckingham : Ce sont des potentiels très dissymétriques faiblement attractifs et dont la répulsion est plus forte que la partie répulsive du potentiel de Lennard-Jones. Son expression est :

$$U(r) = \frac{D_e}{\alpha-6} \left[6 \exp \left(\alpha \left(1 - \frac{r}{r_m} \right) \right) - \alpha \left(\frac{r}{r_m} \right)^6 \right] \quad (\text{IV-5})$$

Potentiel N core : Différents modèles de potentiels ont été utilisés pour décrire le cas d'interaction ion-atome, ces potentiels donnent des coefficients de transport en bon accord avec les mesures. Mais dans le cas d'un ion poly atomique avec le gaz parent, Mason et *al* [Ma-3] ont développé un modèle simple pour simuler le noyau sphérique rigide dans les systèmes non-polaire représenté par le potentiel central:

$$U(r) = \frac{\varepsilon_\omega}{2} \left[\left(\frac{r_m - a}{r - a} \right)^{12} - 3 \left(\frac{r_m - a}{r_m} \right)^4 \right] \quad (\text{IV-6})$$

Où r_m et ε_ω sont respectivement la position et la valeur du puits de potentiel, r est la distance interatomique et a le diamètre du noyau rigide.

Dans le cas d'interaction entre les ions poly atomiques avec des molécules d'un gaz non-parent, le meilleur potentiel est donné par la relation suivante [Ne-1]:

$$U(r) = \varepsilon_\omega \left[2 \left(\frac{r_m - a}{r - a} \right)^6 - 3 \left(\frac{r_m - a}{r_m} \right)^4 \right] \quad (\text{IV-7})$$

Les collisions entre les ions et les neutres sont considérées isotropes. Pour déterminer la section efficace de collision, tout d'abord, il faut calculer le rayon d'interaction $R(\epsilon_r)$ qu'est fonction de l'énergie relative ϵ_r , et cela par la résolution de l'équation de potentiel d'interaction. En fin, la section efficace est donnée par la relation suivante dans le cas d'un potentiel de polarisation (relation IV-2) :

$$\sigma(\epsilon_r) = \pi(R(\epsilon_r))^2 \quad (\text{IV-8})$$

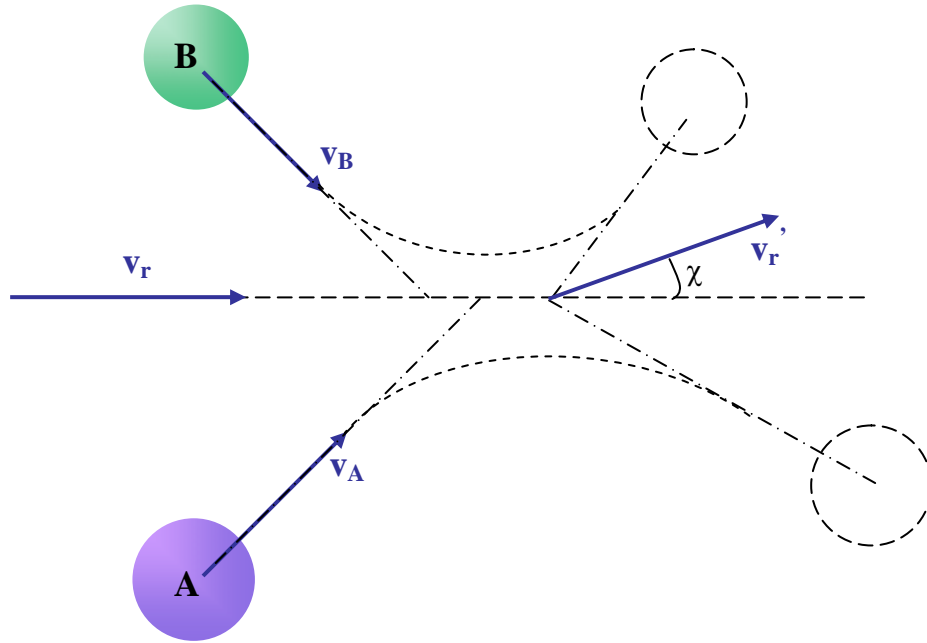


Fig. IV-2 : Schématisation d'une collision binaire avec un potentiel d'interaction

IV.2.1.1 Sections efficaces de l'ion Ar⁺ dans le mélange Ar/O₂

Le potentiel d'interaction pour les collisions élastiques entre l'ion Ar⁺ et Ar qui a été considéré est de type Morse où les paramètres sont : $D_e = 12.1 \text{ meV}$, $r_m = 3.76 \text{ \AA}$ et $\beta = 1.67 \text{ \AA}^{-1}$ [Pa-2]. Par contre pour les collisions Ar⁺ avec O₂, c'est un potentiel de type Buckingham qui est considéré ; les paramètres de ce potentiel sont : $D_e = 11.2 \text{ meV}$, $r_m = 3.69 \text{ \AA}$ et $\alpha = 13.77$ [Lu-1].

Pour les collisions de transfert de charge résonant la section efficace est calculée à partir de l'équation (IV-9) où $A = 21.35 \text{ \AA}$ et $B = 1.34 \text{ \AA}$ [He-3] :

$$\sigma(v_r) = \frac{1}{2} [A - B \ln(v_r)]^2 \quad (IV-9)$$

Où v_r est la vitesse relative et A, B sont des coefficients obtenus expérimentalement

En fin, pour les collisions de transfert de charge non-résonant le potentiel est considéré de type puissance [Me-3] où $V_0 = 11.3 \text{ \AA}^4$ et $n = 4$. Les sections efficaces obtenues sont illustrées sur la figure IV-3.

Les potentiels d'interaction utilisés dans cette thèse donnent des sections efficaces en bon accord avec celles utilisées par Lee et al [Le-1], où les résultats obtenus sont validés expérimentalement.

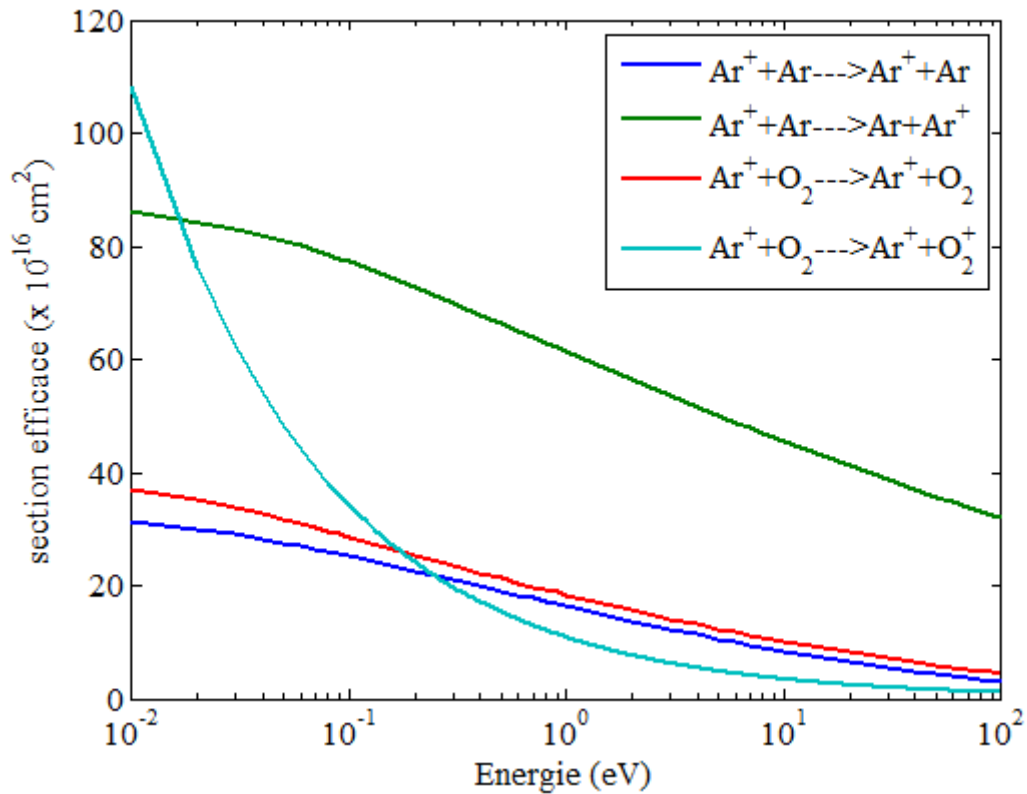


Fig. IV-3 : Sections efficaces de collision de Ar^+ dans le mélange (Ar/O₂)

IV.2.1.2 Sections efficaces de l'ion O₂⁺ dans le mélange Ar/O₂

Pour les collisions élastiques O₂⁺/O₂ on a utilisé le potentiel d'interaction de Buckingham où les paramètres sont : $D_e = 11.4 \text{ meV}$, $r_m = 3.85 \text{ \AA}$ et $\alpha = 13.77$ [Br-1].

Comme dans le cas d'argon la section efficace de transfert de charge résonant est calculée à partir de l'équation (IV-6) où $A = 24.35 \text{ \AA}$ et $B = 1.126 \text{ \AA}^2$ [Mo-2].

Enfin, pour les collisions de transfert de charge non-résonant le potentiel est considéré de type puissance [Me-3] où $V_0 = 11.84 \text{ \AA}^4$ et $n = 4$. Les sections efficaces obtenues sont illustrées sur la figure IV-4.

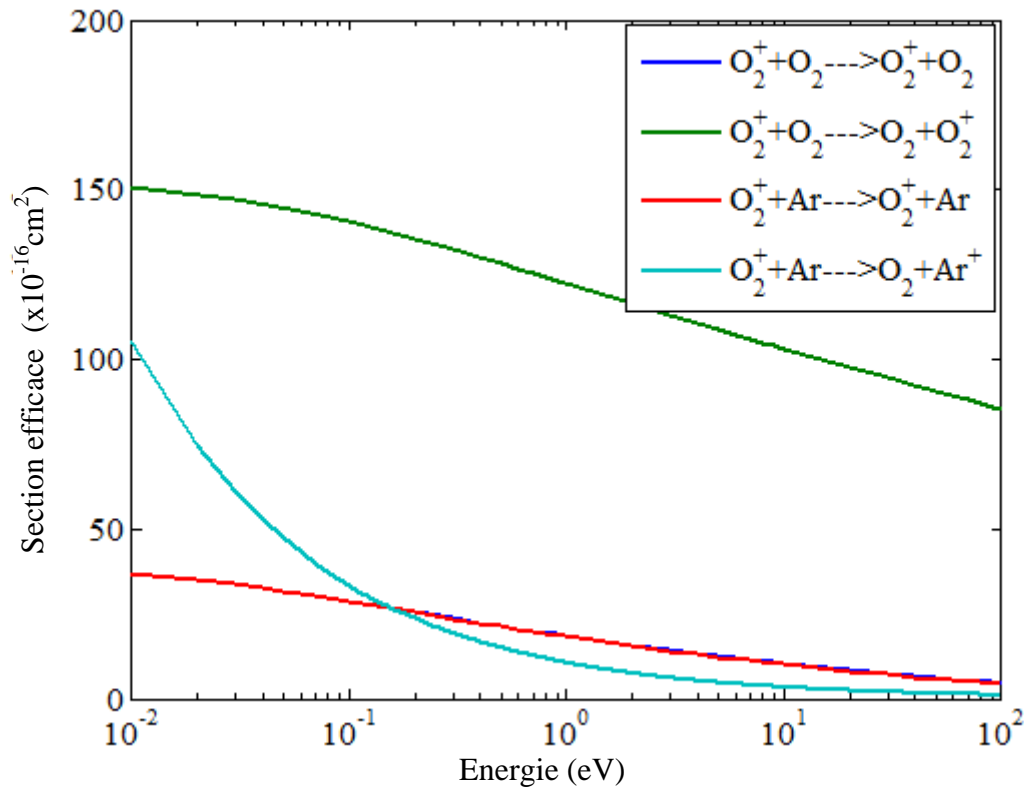


Fig. IV-4 : Sections efficaces de collision de l'ion O_2^+ dans le mélange (Ar/O₂)

IV.2.1.3 Sections efficaces de l'ion O⁻ dans le mélange Ar/O₂

Seules les collisions élastiques entre l'ion O⁻ et les neutres du gaz, ont été considérées. Pour les collisions avec les neutres d'Argon on a utilisé le potentiel de Thomas-Fermi, où ces coefficients sont : $V_0 = 2140 \text{ eV}$, $B = 3.35 \text{ \AA}^{-1}$ pour l'état (³Π) et $V_0 = 1665 \text{ eV}$, $B = 3.605 \text{ \AA}^{-1}$ pour l'état (³Σ⁻) [Du-1], tenant compte $V_0 = (A_1 A_2)^{0.5}$ et $B = (B_1 + B_2)/2$ dans l'équation (IV-1).

Pour les collisions avec les molécules neutres d'oxygène on a considéré le potentiel d'interaction est de Morse où : $D_e = 1.04 \text{ eV}$, $r_m = 1.27 \text{ \AA}$ et $\beta = 3.43 \text{ \AA}^{-1}$ [Me-3]. La figure IV-5 montre ces sections efficaces calculées.

La disparition de l'ion O⁻ par les collisions de détachement avec la molécule d'oxygène (O₂), et l'atome d'argon (Ar), est très peu par rapport la disparition de cet ion négatif par les collisions de recombinaison avec les ions positifs Ar⁺ et O₂⁺ [Li-1], [Yo-3], [Le-1].

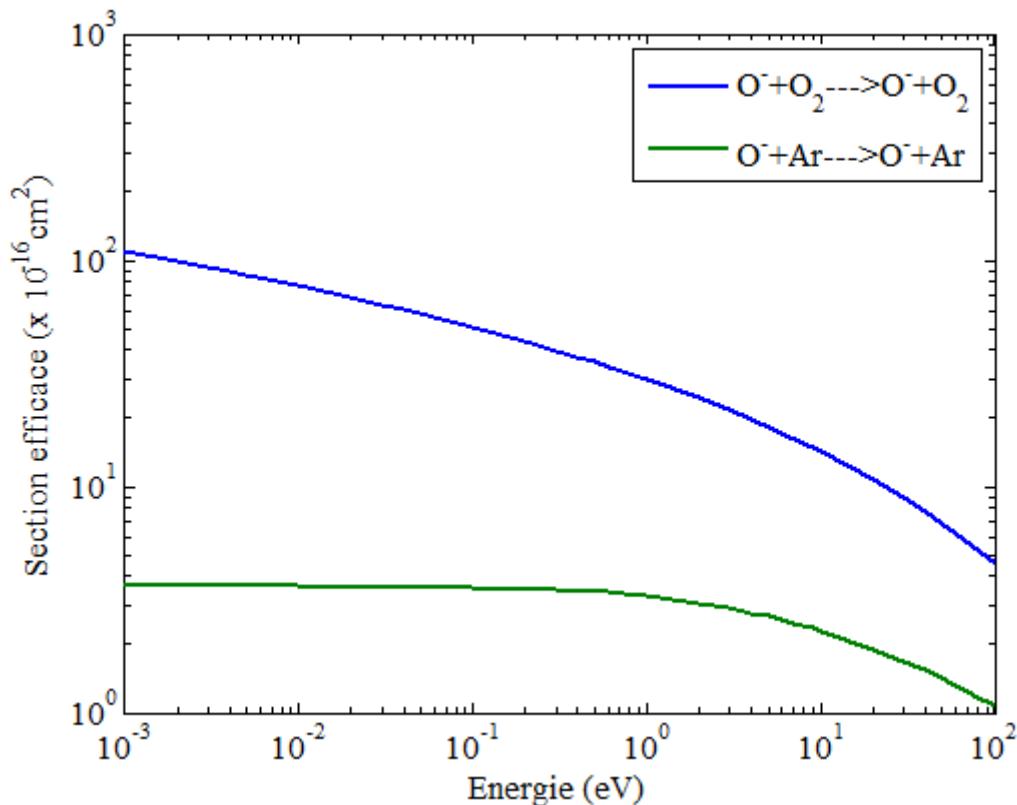
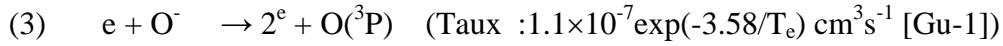
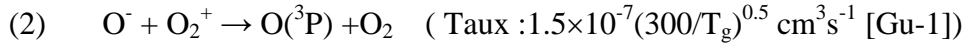


Fig. IV-5 : Sections efficaces de collision de l'ion O⁻ dans le mélange (Ar/O₂).

IV.2.1.4 Sections efficaces des réactions particule chargée – particule chargée

Dans les décharges radiofréquences à basse pression, les ions positifs sont dirigés vers les parois du réacteur où ils seront neutralisés. Par contre, les ions négatifs sont repoussés vers le centre de la décharge et s'accumulent dans cette région pour former un plasma électriquement neutre. Les processus de neutralisation des ions négatifs sont la recombinaison avec les ions positifs et/ou le détachement par impact électronique. Dans le

cas d'une décharge radiofréquence dans le mélange Ar/O₂, la neutralisation de l'ion O⁻ se fait par les réactions suivantes :



où T_e est la température électronique exprimée en (eV) et T_g la température du gaz exprimée en K.

Yonemura et Nanbu [Yo-3] ont donné des expressions analytiques de la section efficace correspondant à chacune des expressions de taux de réaction précédents :

Forme analytique de Taux de réaction	Forme analytique de la section efficace correspondante
k_c (k_c : cost.)	$k_c \cdot v_r^{-1}$ (v_r : vitesse relative)
$k_c \cdot (300/T_g)^{1/2}$ (T_g : Temperature. du gaz)	$k_c \cdot (\pi \cdot k_B \cdot 300 / 2\mu_r)^{1/2} \cdot v_r^{-2}$ (k_B : cost. de Boltzmann., μ_r : masse réduite)
$k_c \cdot \exp(-\varepsilon_c/\varepsilon)$ (ε_c : cost.)	$k_c (m_e/2e)^{1/2} (\varepsilon - \varepsilon_c)^{1/2} / \varepsilon$ (e, ε, m_e : charge, énergie et masse de l'électron)

Tab IV.1 : Forme analytique du taux de réaction et la section efficace correspondante

Dans cette thèse, ces sections efficaces sont calculées à partir d'une simulation Monte Carlo. Rappelons que la méthode de monte Carlo nous permet de simuler le transport d'un nuage d'ions sous l'action d'un champ électrique et donc de déterminer les données de base macroscopiques telles que la mobilité, le coefficient de diffusion, le coefficient

d'ionisation, le taux de réaction, etc. (*Hennad* [He-2]). Ces données de base sont calculables en utilisant les fonctions de distribution issues de la simulation Monte-Carlo mais une telle méthode amplifie les fluctuations statistiques et les données de base en sont affectées. Il est utile de se rappeler que pour atteindre un degré de précision donné sur le calcul des fonctions de distributions (FDE), il est nécessaire d'effectuer un grand nombre de collisions. La figure IV-6 montre la comparaison entre la section efficace calculée par l'expression analytique et celle calculée par la méthode de Monte Carlo, et la figure IV-7 montre les sections efficaces des collisions de recombinaison avec les ions O₂⁺ et Ar⁺.

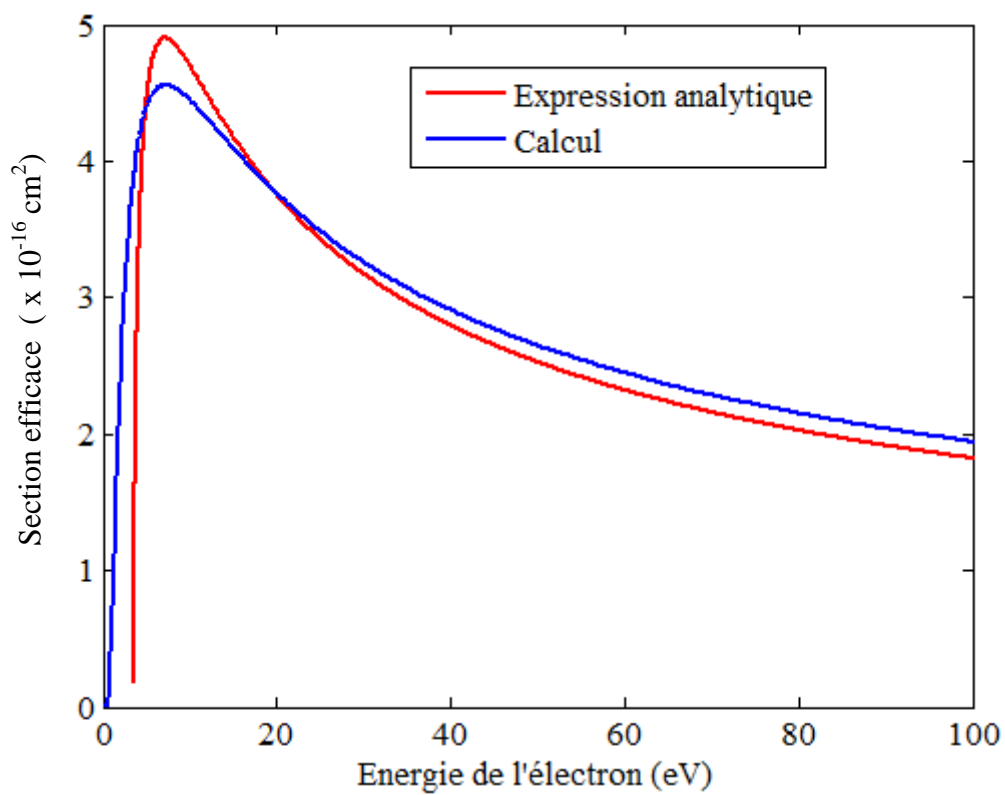


Fig. IV-6 : Comparaison entre deux méthodes de calcul de la section efficace de détachement par impact électronique

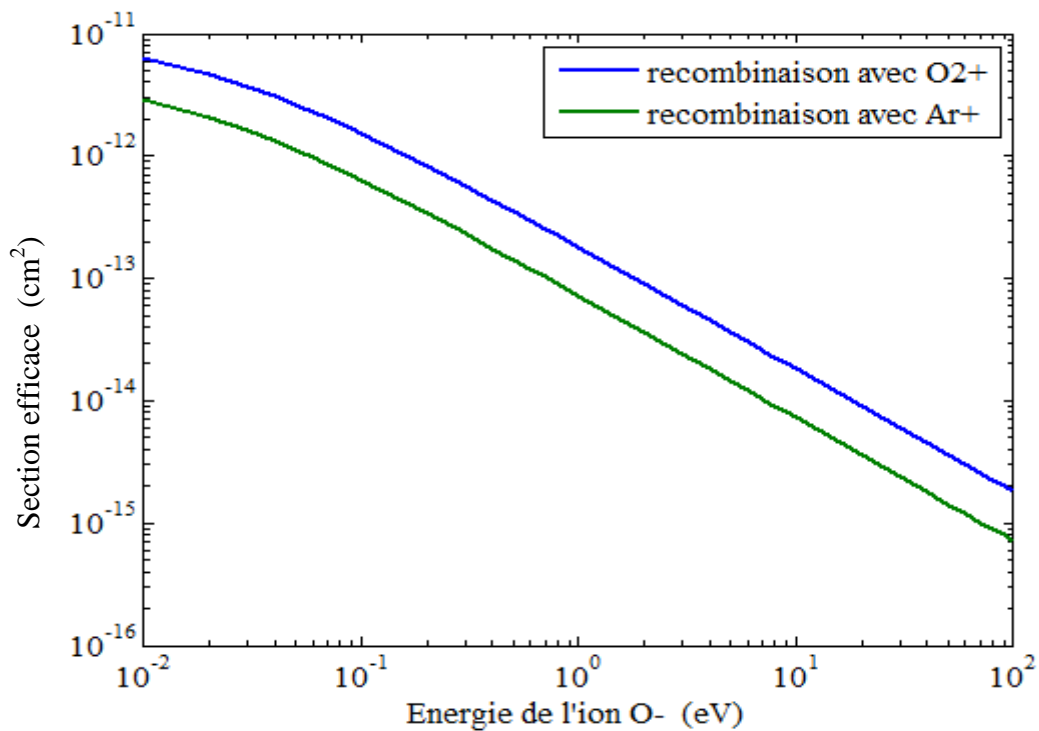


Fig. IV-7 : Section efficace de recombinaison de l'ion O⁻ avec l'ion Ar⁺ et l'ion O₂⁺

IV.3 Résultats dans le mélange Ar/O₂ sans champ magnétique

IV.3.1 Résultats dans l'oxygène pur

Avant de montrer l'effet de la présence de l'oxygène sur les caractéristiques de la décharge radiofréquence dans l'argon, il est préférable de montrer ces caractéristiques dans chaque gaz pur. Les caractéristiques dans l'argon pur ont déjà été montrées dans le chapitre 3. Maintenant, on montre les caractéristiques de la décharge dans l'oxygène pur dans les mêmes conditions du chapitre 3 (tension radiofréquence de 200V, 13.56 MHz de fréquence pour une distance inter-électrode de 2.54 cm et une pression du gaz de 50 mTorr).

En commençant par les densités des espèces chargées où la figure IV-8 représente la variation spatio-temporelle de la densité électronique, la figure IV-9 montre la variation spatio-temporelle de la densité des ions O₂⁺ et la figure IV-10 illustre la variation spatio-temporelle de la densité des ions O⁻. Les densités des ions sont invariant durant le cycle radiofréquence que soit pour les ions O₂⁺ ou les ions O⁻.

La neutralité du plasma est assurée par les ions négatifs O⁻, formés notamment par attachement dissociatif entre par impact des électrons avec les molécules de l'oxygène. Cette densité est $1.87 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ pour les ions O⁻ et $1.99 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ pour les ions O₂⁺.

Au centre de la décharge, la densité des électrons (de l'ordre de $1.24 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$) est beaucoup plus faible que la densité des ions O⁻ ou O₂⁺. Malgré ça, le rapport entre la densité électronique et la densité ionique est plus grand que dans le cas de décharge dans un gaz fortement électronégatif (SF₆, HCl, etc...) [No-1].

A cause de leurs grandes mobilités, les électrons se rassemblent dans la gaine cathodique durant sa contraction, et par suite la densité électronique augmente légèrement (voir fig. IV-8), le pic de densité correspond à l'instant $\omega t = \pi/2$.

À l'instant $\omega t = 3\pi/2$ les électrons sont poussés à la gaine anodique et par suite sa contraction et l'expansion de la gaine cathodique. L'accumulation maximale des électrons au voisinage de l'anode correspond au deuxième pic de la densité électronique.

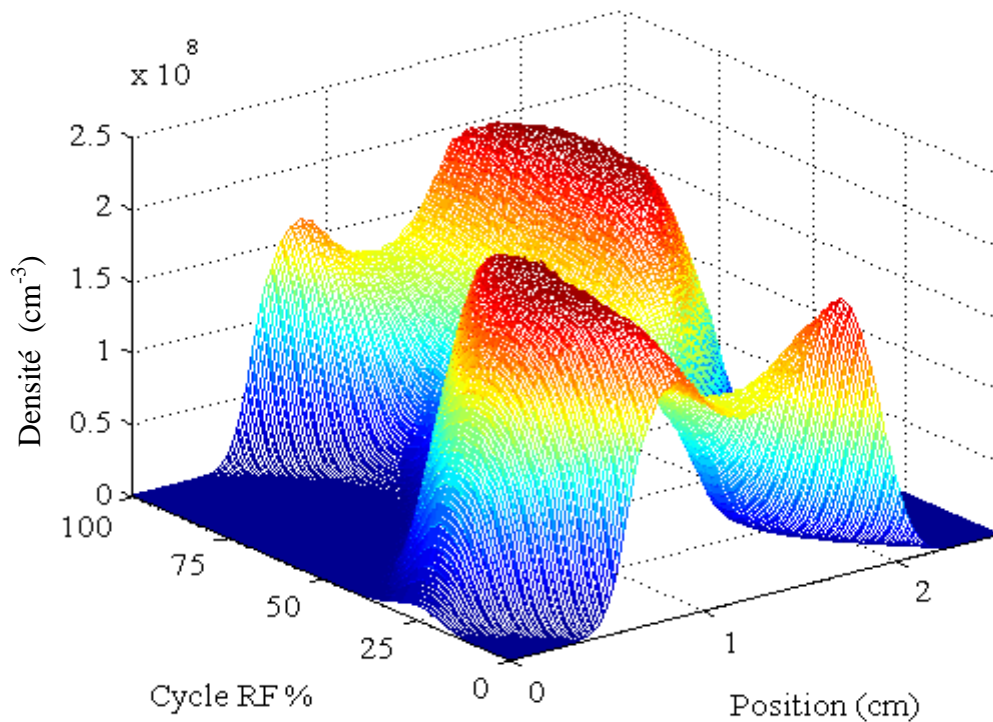


Fig. IV-8 : Variation spatio-temporelle de la densité électronique

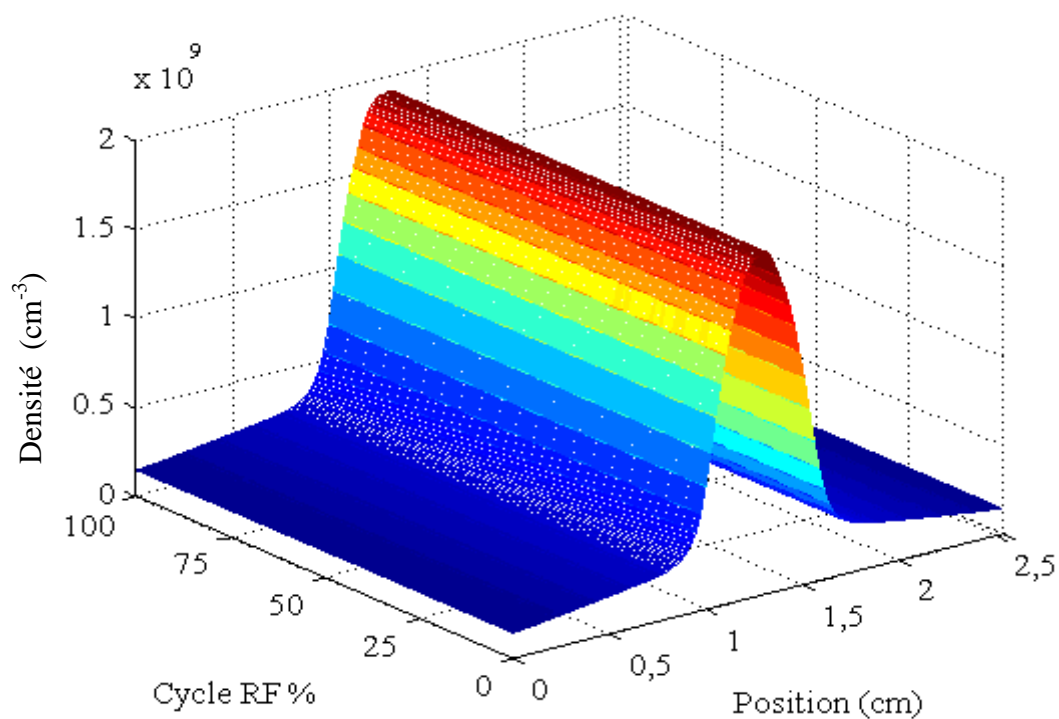


Fig. IV-9 : Variation spatio-temporelle de la densité des ions O_2^+

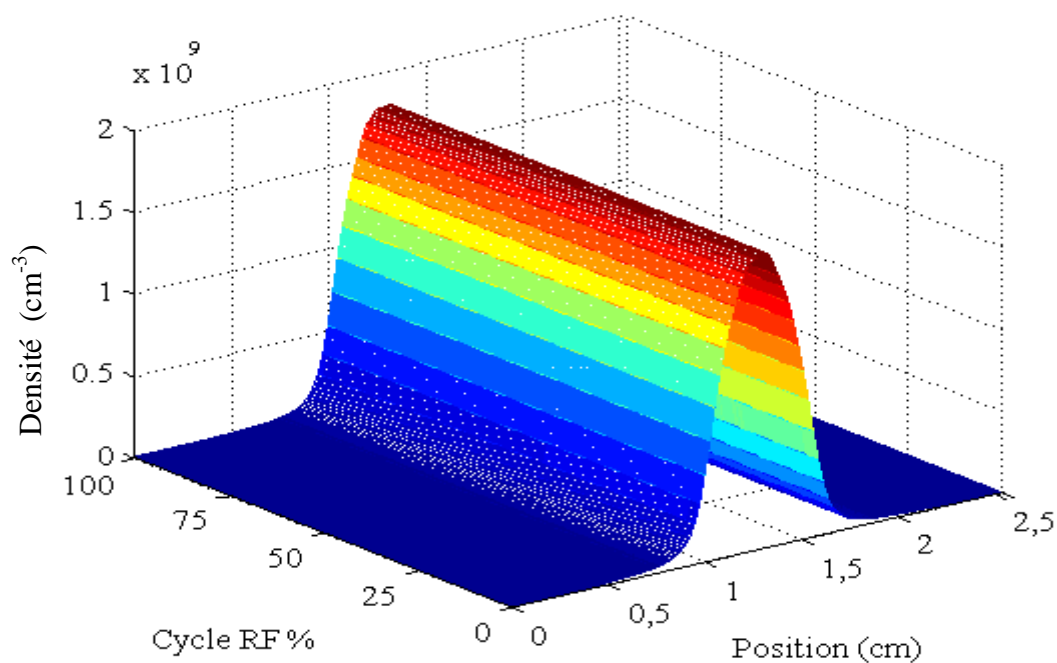


Fig. IV-10. Variation spatio-temporelle de la densité des ions O^+

La figure IV-11 représente la variation spatio-temporelle de l'énergie moyenne des électrons, cette énergie est importante dans les gaines particulièrement aux instants où la tension radiofréquence passe par le zéro. Le minimum est situé au centre de la décharge où il est indépendant des instants du cycle RF. Qualitativement, elle est semblable à celle des électrons dans le cas de décharge dans l'argon pur. Mais, quantitativement l'ordre de grandeur (6.5 eV) au centre de la décharge est plus important que dans le cas de décharge dans argon pur. Dans la figure IV-12 on a montré la variation spatio-temporelle de l'énergie moyenne des ions O₂⁺. Au centre de décharge, cette énergie est de l'ordre de l'énergie thermique 0.38eV, soit dix fois supérieur à l'énergie du gaz. Elle augmente progressivement jusqu'aux gaines. Cette énergie moyenne est plus importante que dans le cas d'argon à cause des processus de transfert de charge symétrique qui sont importants dans le cas d'une décharge d'argon pur. La variation spatio-temporelle de l'énergie moyenne des ions négatifs O⁻ est illustrée sur la figure IV-13. Cette énergie est importante à la lisière gaine-plasma, à cause de l'accélération par le champ électrique. Puis elle diminue jusqu'au centre, à cause de la perte d'énergie par suite des collisions.

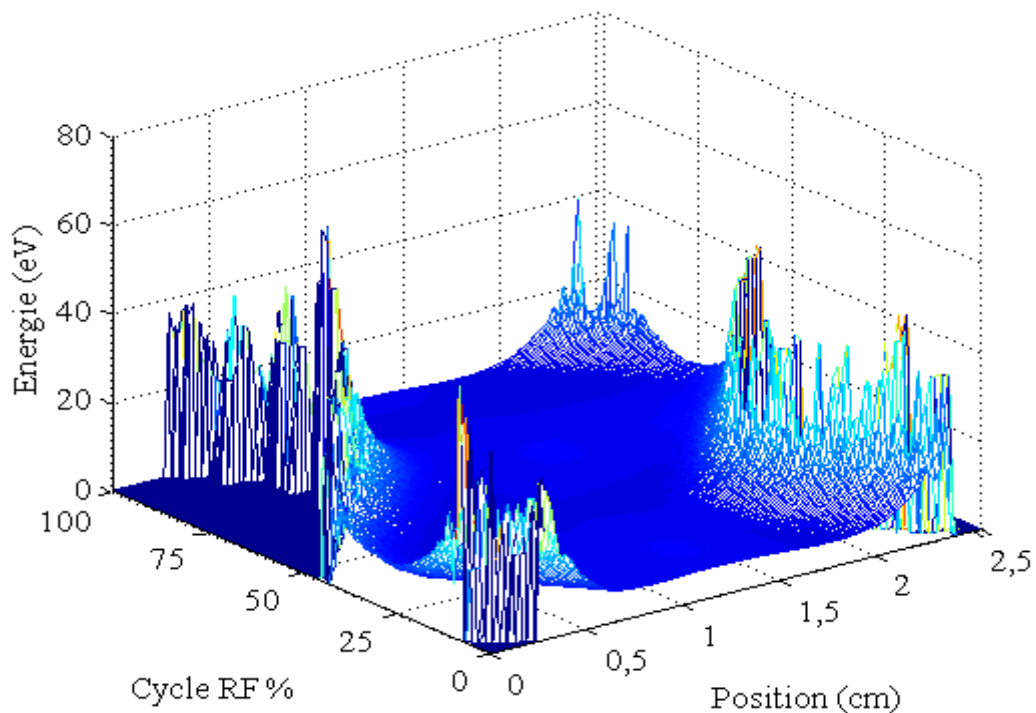


Fig. IV-11 : Variation spatio-temporelle de l'énergie moyenne des électrons.

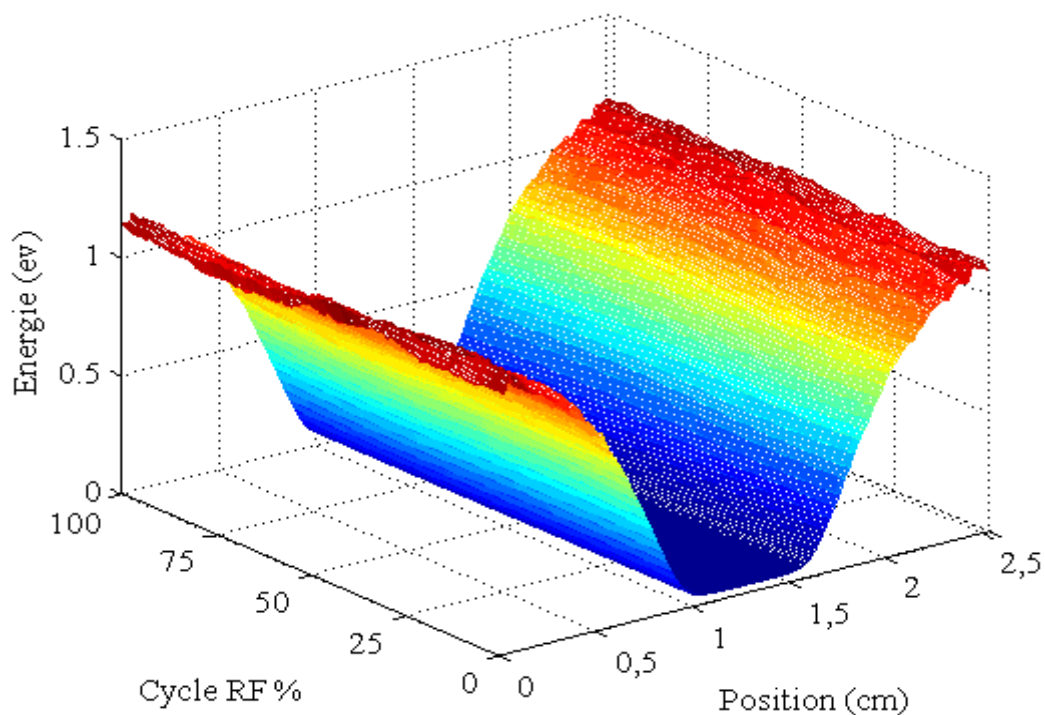


Fig. IV-12 : Variation spatio-temporelle de l'énergie moyenne des ions O_2^+

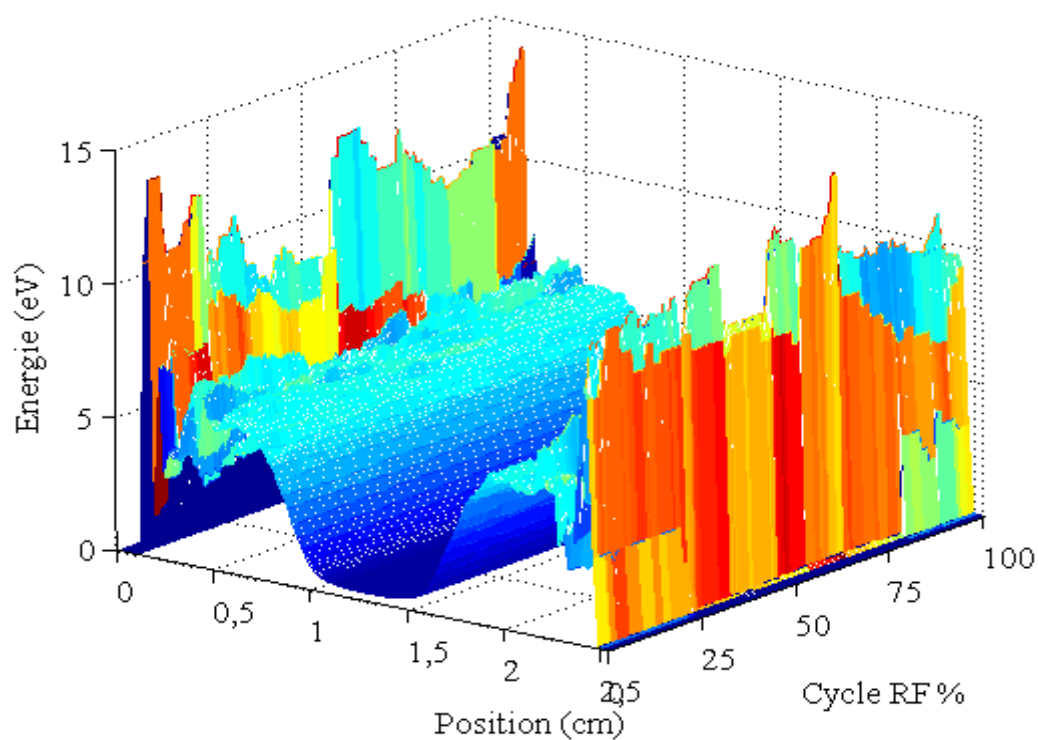


Fig. IV-13 : Variation spatio-temporelle de l'énergie moyenne des ions O_2^+

En raison de leur faible inertie, les électrons suivent instantanément les variations temporelles du potentiel RF notamment lorsqu'il atteint sa valeur maximale. C'est pourquoi à l'instant où la tension radiofréquence passe par son maximum (fig. IV-14), les électrons occupent la gaine anodique, cela entraîne la neutralisation électrique de cette région avec un champ électrique qui devient très faible voire quasi nul. Par contre, dans l'autre gaine (gaine cathodique) le champ électrique passe par son maximum en valeur absolue. Ce comportement par rapport aux gaines sera inversé à l'instant où le potentiel passe par son minimum (voir la figure IV-15). Dans la région du plasma (au centre de la décharge RF), le champ électrique est très faible durant toute la période de cycle radiofréquence à cause de la quasi-neutralité électrique de cette région.

La forme du champ électrique varie qualitativement de la même manière que dans le cas d'une décharge dans l'argon pur. Naturellement, sur le plan quantitatif, le champ électrique est moins important dans le cas de la décharge dans l'oxygène pur que dans l'argon pur à cause des gaines larges pour l'oxygène pur. Cette forme des gaines est la conséquence de la présence des ions négatifs et par suite de la diminution de la densité électronique.

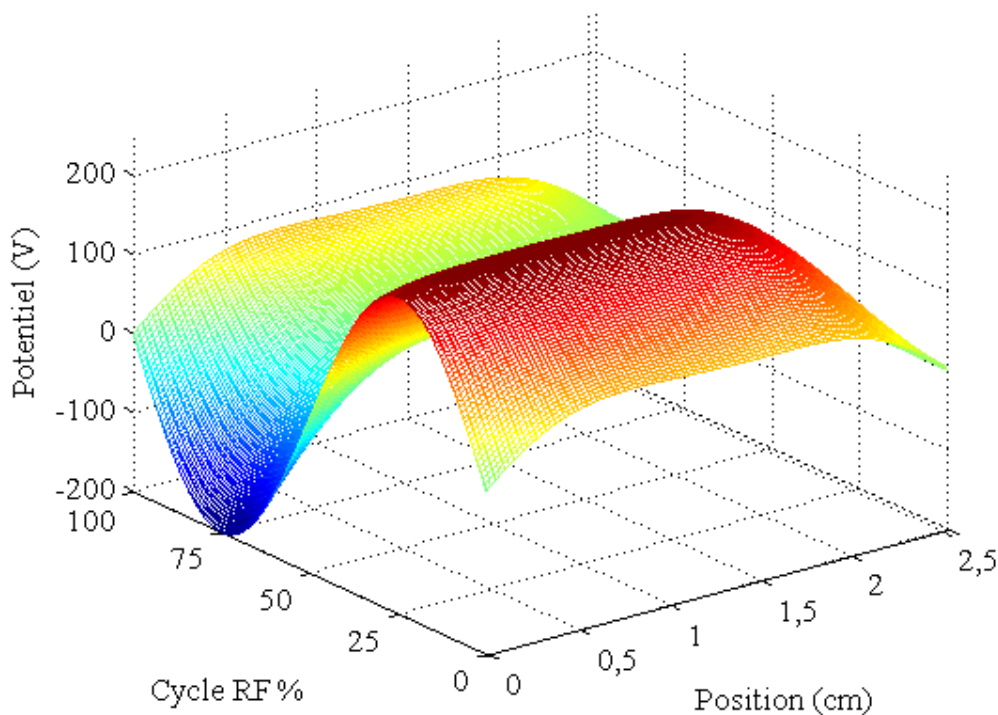


Fig. IV-14 : Variation spatio-temporelle du potentiel plasma

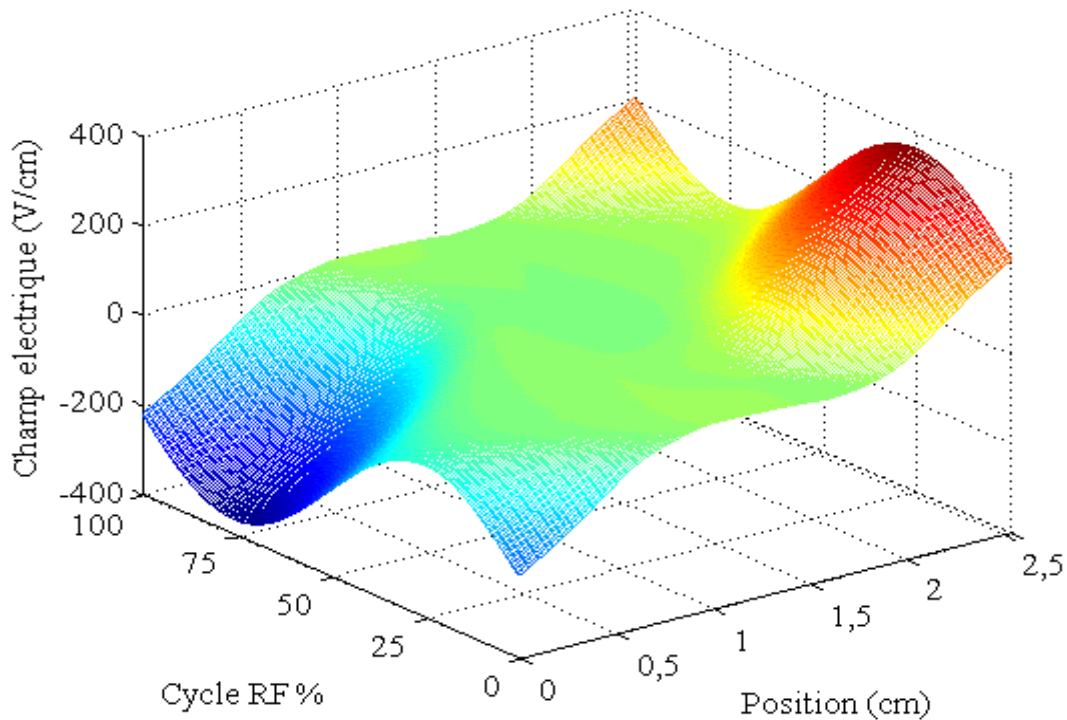


Fig. IV-15 : Variation spatio-temporelle de champ électrique

IV.3.2 Influence de la pression partielle de O₂ dans le mélange Ar/O₂

Après avoir montré les caractéristiques de la décharge radiofréquence dans l'oxygène pur, et l'argon pur (chapitre 3). On montre maintenant l'influence de la concentration d'oxygène sur les caractéristiques de la décharge dans l'argon. Ces résultats sont très utiles pour le bon choix de la concentration d'oxygène à ajouter à l'argon pour les applications.

Les résultats suivants sont obtenus pour une tension radiofréquence de 200V et une fréquence de 13.56MHz avec une pression totale du gaz de 50 mTorr et une distance inter-électrode de 2.54 cm [Be-3]. Au titre d'exemple, la figure IV-16 représente la variation spatiale de la densité des particules chargées considérées pour un mélange (10%O₂ /90%Ar) où la densité des ions est invariable avec la contraction et l'expansion des gaines à cause de leurs faibles mobilités. Par contre, les électrons et à cause de leurs grande mobilité suivent instantanément les variations du champ électrique illustré dans la figure IV-17.

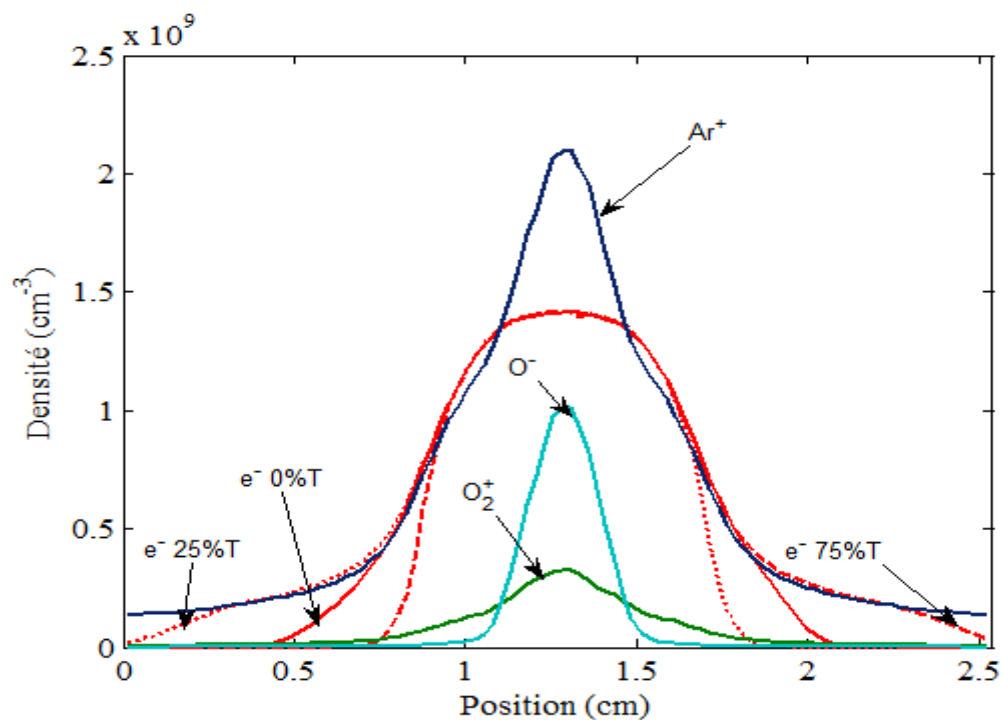


Fig. IV-16 : Variation spatiale des densités des particules chargées pour (10%O₂/90%Ar) à différents instants du cycle RF

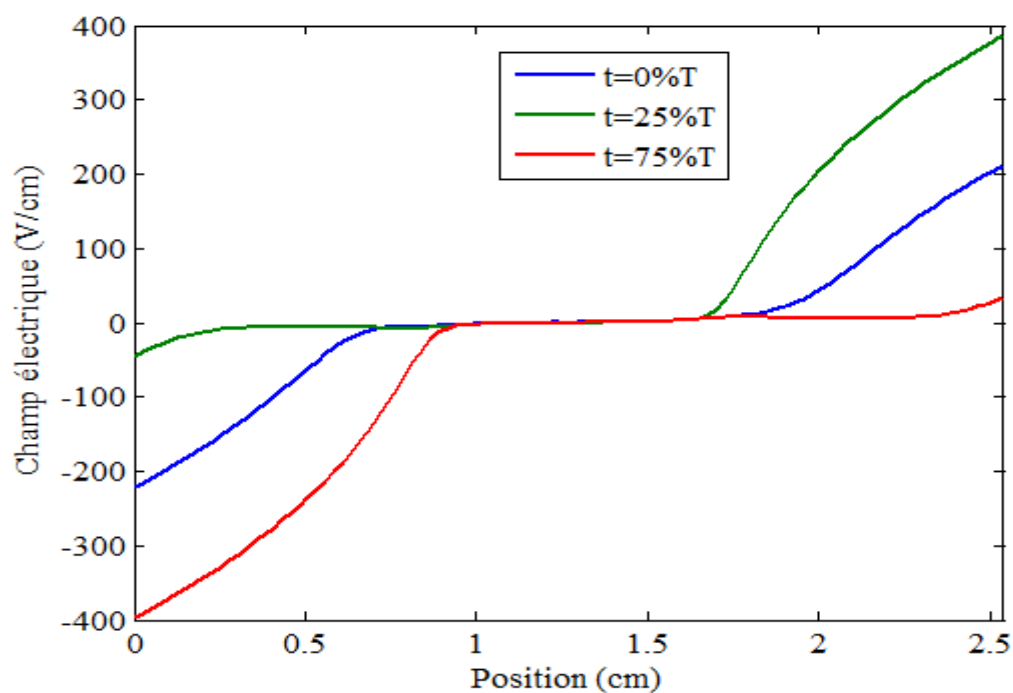


Fig. IV-17 : Variation spatiale de champ électrique pour (10%O₂/90%Ar) à différents instants du cycle RF

La figure IV-18 montre la variation de la densité des particules chargées (e^- , O^- , O_2^+ et Ar^+) en fonction de la pression partielle d'oxygène dans l'argon. Ce sont les densités calculées au centre de la décharge. Comme prévue, la densité des ions d'argon (Ar^+) décroît presque linéairement avec la concentration de l'oxygène. Par contre, la densité des électrons décroît rapidement puis commence à saturer à partir d'un mélange contenant entre 40% O₂ et 60% d'Ar. Cette saturation montre l'équilibre entre les électrons gagnés (ionisation, détachement) et les électrons perdus (recombinaison, attachement) concentration des électrons assure la survie du processus d'ionisation des neutres et la circulation du courant électrique, qui assure par suite, la survie de la décharge électrique.

En fait, en présence d'un gaz électronégatif comme l'oxygène, les ions négatifs participent aussi avec les électrons à la neutralité électrique dans la région plasma. C'est pourquoi à partir d'environ 40% d'oxygène dans le mélange, on observe que les particules chargées négatives dominantes sont les ions O^- , avec une concentration qui augmente rapidement avec la concentration d'oxygène. Généralement, dans les décharges radiofréquences, les ions négatifs sont piégés par l'expansion des gaines, le processus de la recombinaison est le seul processus responsable à la disparition de ces ions. Alors, le régime permanent est correspond à l'équilibre entre l'attachement dissociatif et la recombinaison. En même temps, pour les raisons de quasi-neutralité électrique dans la région plasma, la densité des ions O_2^+ augmente avec la concentration de l'oxygène pour compenser la diminution des ions d'argon (Ar^+).

L'énergie moyenne des électrons au centre de la décharge est montrée dans La figure IV-19. Cette énergie diminue avec l'augmentation de la concentration de l'oxygène jusqu'à 10% où elle atteint le minimum. Ceci est dû à l'augmentation du nombre de collisions inélastiques plus important dans l'oxygène notamment les processus de collisions des niveaux vibrationnels et optiques. Après cette première baisse, l'énergie se met à augmenter en fonction de la proportion de O₂ en raison de l'augmentation des épaisseurs des gaines et du grand nombre d'électrons qui participent à la contraction et l'expansion de ces gaines.

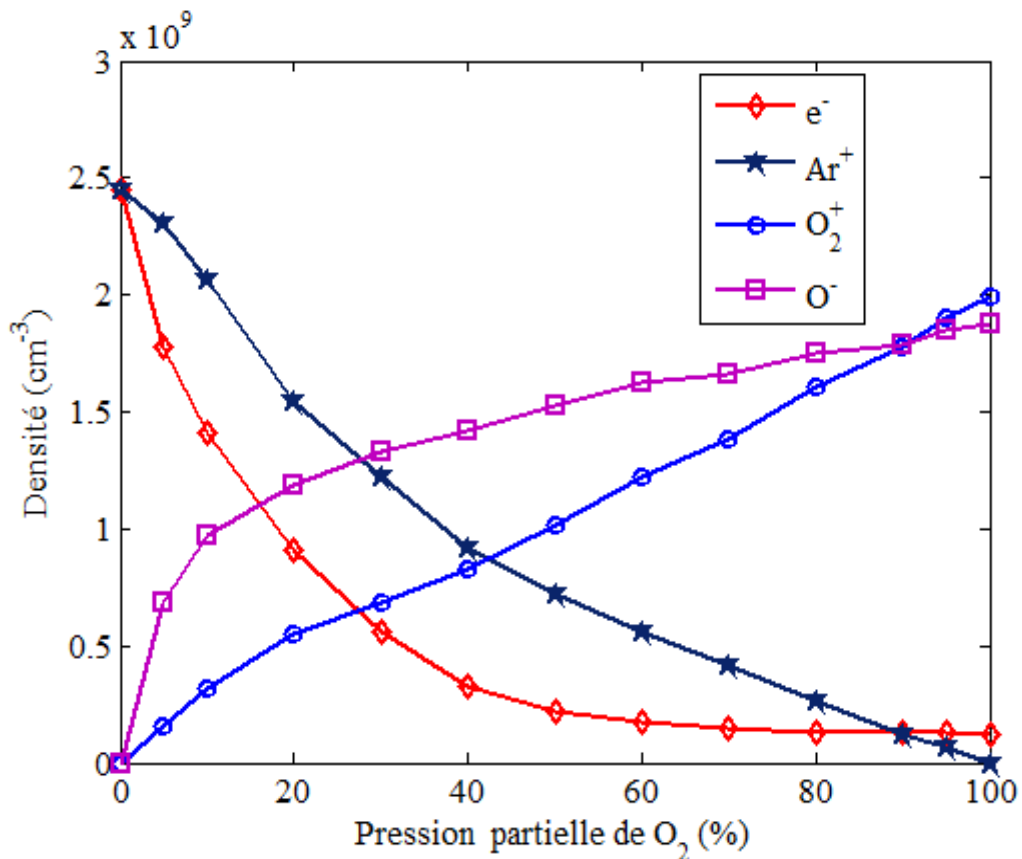


Fig. IV-18 : Variation de la densité des particules chargées avec la concentration de O₂

La figure IV-20 montre que l'énergie moyenne des ions positifs d'argon (Ar⁺) au voisinage de la cathode augmente avec l'augmentation de la concentration de l'oxygène. C'est le contraire qui est observé pour les ions positifs d'oxygène (O₂⁺). Cela est expliqué par l'effet important de transfert résonant de la charge qui est beaucoup plus efficace que le transfert de charge non-résonant que soit pour les ions d'argon (Ar⁺) ou bien les ions d'oxygène (O₂⁺). Il est important de rappeler que le transfert de charge résonnant transforme les ions rapides en ions lents qui se retrouvent avec l'énergie du gaz (0.038 eV) juste après la collision, ce qui naturellement contribue fortement à baisser l'énergie moyenne des ions lors de ces processus. Par contre, le flux d'ions (Ar⁺) (fig. IV-21) qui est important dans le cas de l'argon pur se met à décroître avec la diminution de la concentration du gaz parent. La même chose est observée pour le flux des ions (O₂⁺). C'est une confirmation du rôle important joué par le transfert de charge résonant et par conséquent du rôle secondaire de l'effet de transfert de charge non-résonant. La valeur maximale de la densité du courant électrique dans la décharge décroît avec l'augmentation

de la concentration de l'oxygène jusqu'à une proportion de 60% de O₂ où elle atteint le minimum avant de se mettre à augmenter (fig. IV-22).

Comme la densité de courant, la puissance dissipée est importante dans les cas extrêmes de concentration 100% d'argon et 100% d'oxygène. Partant de l'argon pur, elle décroît jusqu'à atteindre le minimum pour une concentration de 50% O₂ (fig IV-23).

Dans le cas de l'argon pur la majorité des électrons sont dans le corps de la fonction de distribution des énergies électroniques (FDEE), ce nombre augmente avec l'augmentation de la concentration d'oxygène, à cause des collisions inélastiques plus importantes en augmentant le pourcentage de l'oxygène. Mais, à partir de 10%, les électrons sont accélérés à cause de l'augmentation des épaisseurs des gaines (fig. IV-24). Jusqu'à ce dernier pourcentage d'oxygène, l'énergie moyenne des ions d'argon (Ar⁺) au voisinage de la cathode et leur fonction de distribution (FDEI) ne présentent aucunes variations significatives (fig IV-20, fig IV-25). Les ions d'oxygène (O₂⁺) dans l'oxygène pur sont moins énergétiques que les ions argon (Ar⁺) dans l'argon pur, malgré la gaine plus large qui est sensée favoriser l'accélération des ions. Cela montre que le rôle du transport par le champ peut être considérablement atténué par l'effet des processus collisionnels comme le transfert de charge résonant dans l'oxygène qui est plus important que dans l'argon.

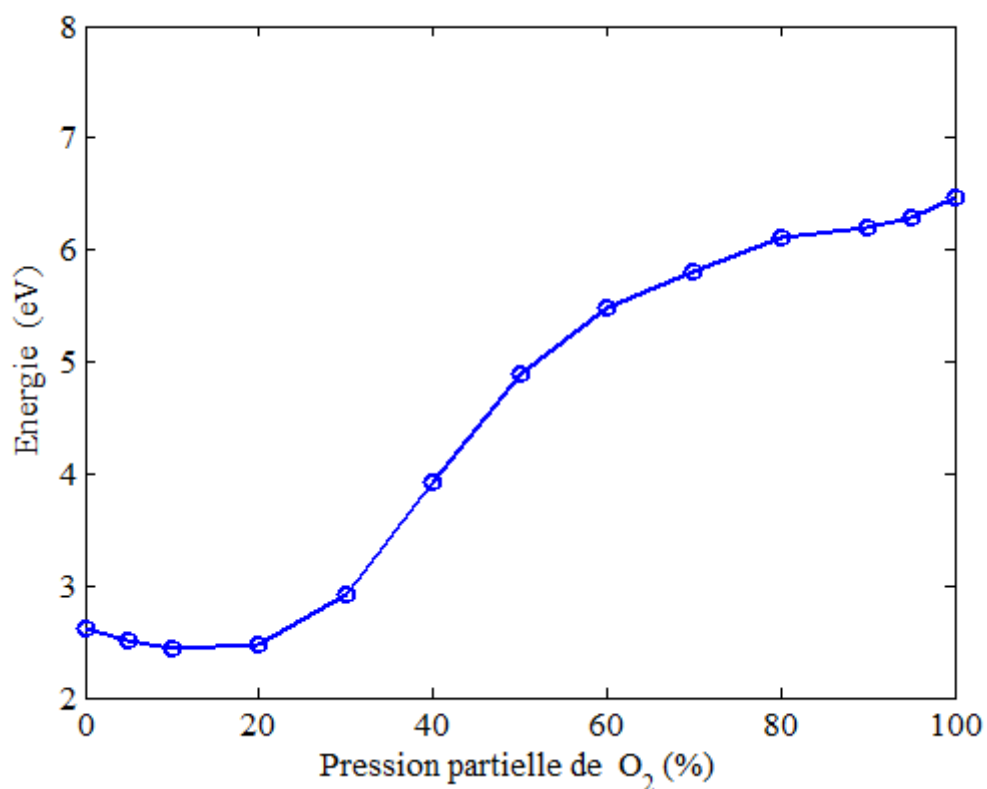


Fig. IV-19 : Variation de l'énergie moyenne des électrons avec la concentration de O₂

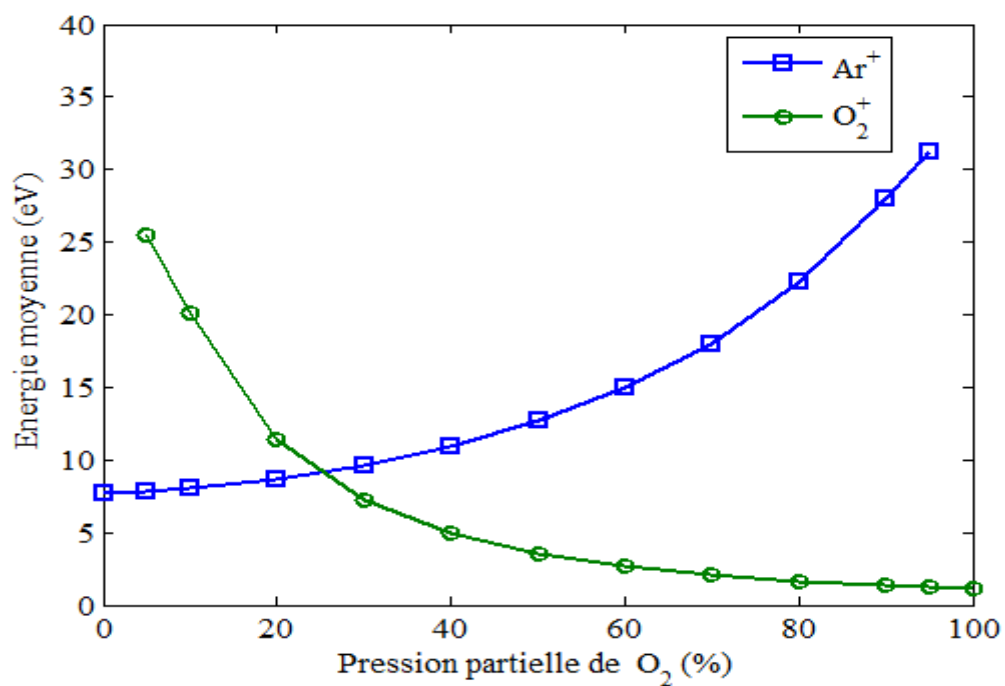


Fig. IV-20 : Variation de l'énergie moyenne des ions au voisinage de la cathode

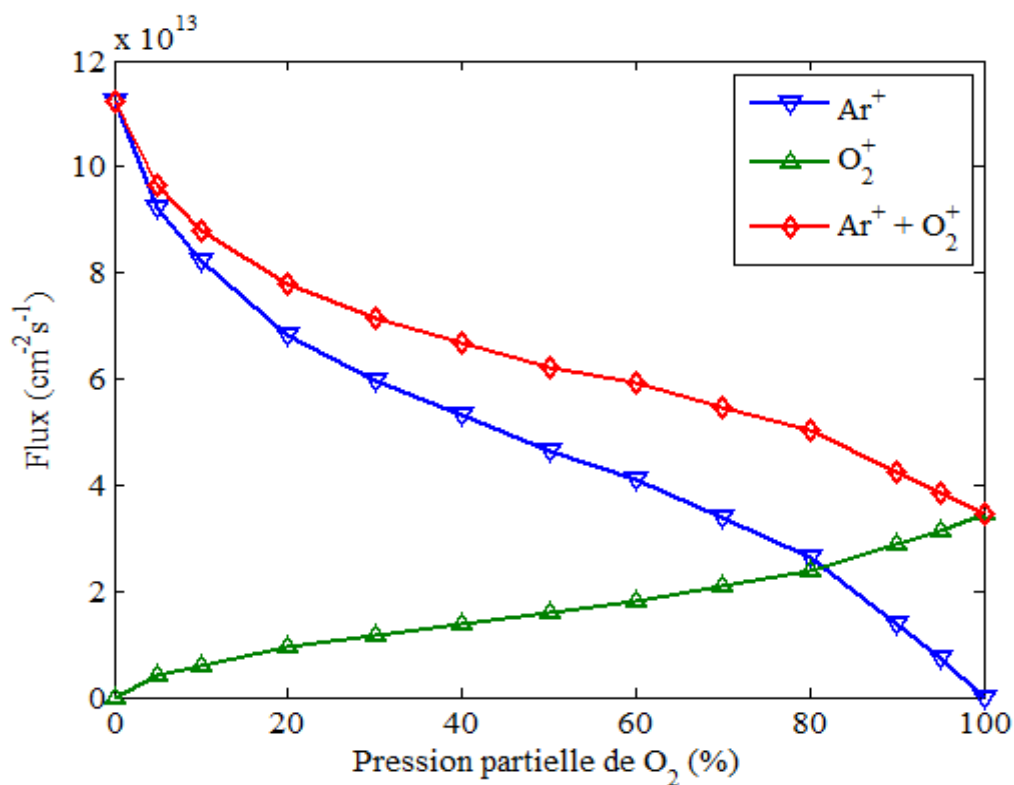


Fig. IV-21 : Variation de flux ionique au voisinage de la cathode

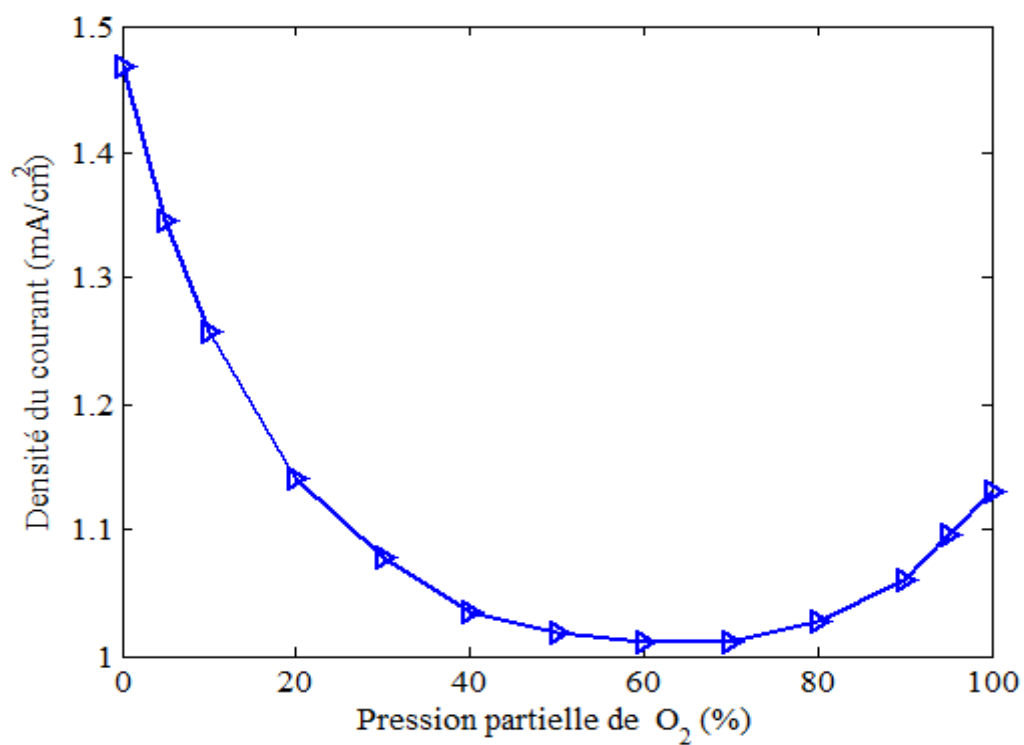


Fig. IV-22 : Variation de la densité du courant total dans la décharge

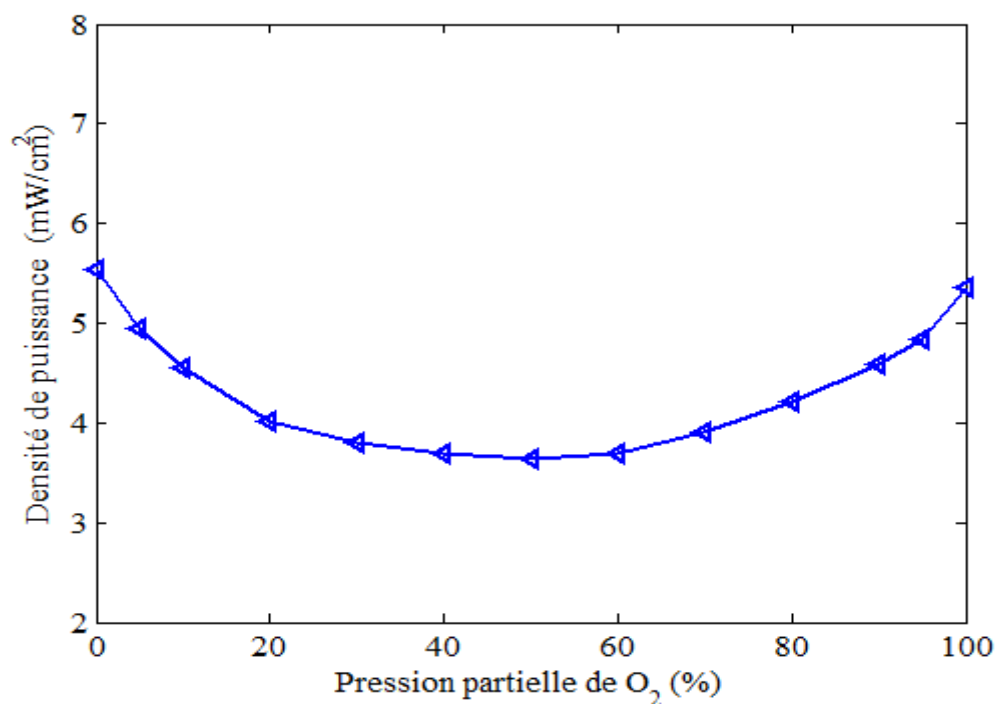


Fig. IV-23 : Variation de la densité de puissance dans le mélange Argon-Oxygène

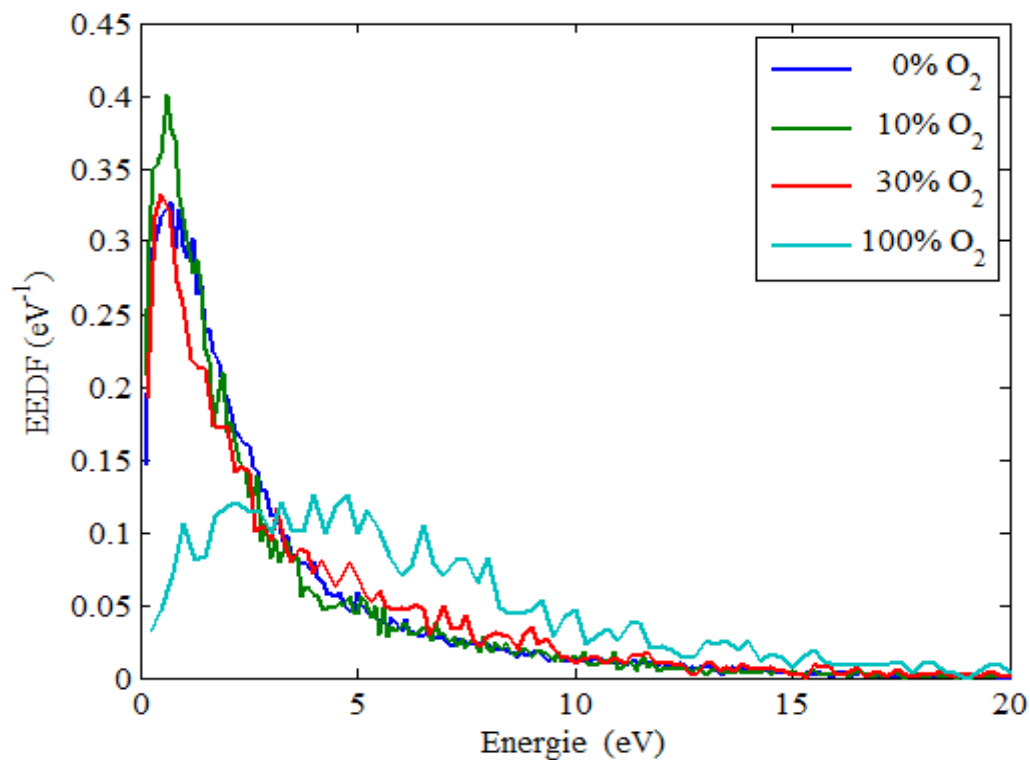


Fig. IV-24 : Fonction de distribution des énergies électroniques dans le plasma

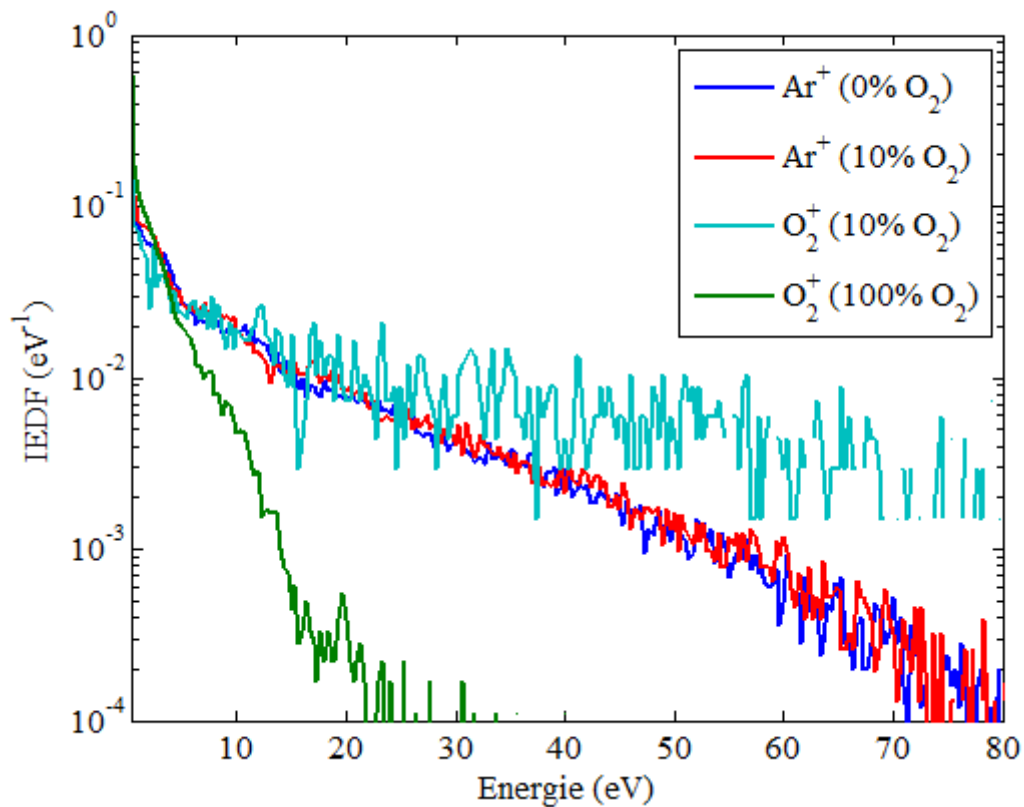


Fig. IV-25 : Fonction de distribution des énergies ioniques au voisinage de la cathode

IV.4 Résultats dans le mélange Ar/O₂ avec champ magnétique

Pour avoir un flux ionique arrivant à la cathode avec une énergie suffisante pour la pulvérisation de la cible par exemple en céramique, il est indispensable dans les décharges RF classiques de baisser la pression du gaz de l'ordre de quelques milli-torr ou de quelques dizaines de milli-torr. Dans ces conditions de pression, le milieu est peu collisionnel avec une densité plasma plutôt faible. Pour augmenter la densité du plasma, il est important d'appliquer un champ magnétique qui change les trajectoires des électrons d'une forme parabolique à une forme hélicoïdale. Cela va augmenter le nombre de collisions et aussi confiner les électrons [Be-3]. Par suite, cela augmentera aussi la densité et le flux ionique et donc l'efficacité de la pulvérisation.

IV.4.1 Mouvement d'une particule chargée dans un champ électromagnétique

En présence d'un champ électrique et magnétique, la force exercée sur une particule de masse m et de charge e et de vitesse \mathbf{v} est donnée par l'expression suivante :

$$\mathbf{F} = e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) = m \frac{d\mathbf{v}}{dt} \quad (\text{IV-8})$$

La solution des équations du mouvement des particules chargées dans un champ électromagnétique à été trouvé par une méthode des différences finies, utilisant la discrétisation de la différence finie centrale [Na-1], à l'instant i elle donnée par :

$$m \frac{\mathbf{v}_{i+1/2} - \mathbf{v}_{i-1/2}}{\Delta t} = e(\mathbf{E} + \mathbf{v}_i \times \mathbf{B}) \quad (\text{IV-9})$$

Dans cette thèse, les trajectoires des particules chargées dans un champ électromagnétique sont calculées analytiquement, cela permet de trouver les positions et les vitesses exactes après chaque pas en temps.

soit $\mathbf{B} = B\mathbf{N}$ et \mathbf{v}_o : la vitesse initiale, \mathbf{r}_o la position initiale et $\omega = \frac{eB}{m}$: pulsation cyclotron

La vitesse après un pas du temps Δt est donnée par la relation :

$$\begin{aligned} \mathbf{v} = & \mathbf{v}_o + \frac{e\Delta t}{m} \mathbf{E} - \sin(\omega \Delta t) \cdot \mathbf{N} \times \mathbf{v}_o - [\cos(\omega \Delta t) - 1] \cdot \mathbf{N} \times (\mathbf{N} \times \mathbf{v}_o) \\ & + \frac{1}{B} [\cos(\omega \Delta t) - 1] \cdot \mathbf{N} \times \mathbf{E} \\ & - \frac{1}{B} [\sin(\omega \Delta t) - \omega \Delta t] \cdot \mathbf{N} \times (\mathbf{N} \times \mathbf{E}) \end{aligned} \quad (\text{IV-10})$$

La position après un pas du temps Δt est donnée par la relation :

$$\begin{aligned} \mathbf{r} = & \mathbf{r}_o + \mathbf{v}_o \Delta t + \frac{e\Delta t^2}{2m} \mathbf{E} + \frac{1}{\omega} [\cos(\omega \Delta t) - 1] \cdot \mathbf{N} \times \mathbf{v}_o - \frac{1}{\omega} [\sin(\omega \Delta t) - \omega \Delta t] \cdot \mathbf{N} \times \\ & (\mathbf{N} \times \mathbf{v}_o) + \frac{1}{\omega B} [\sin(\omega \Delta t) - \omega \Delta t] \cdot \mathbf{N} \times \mathbf{E} \\ & + \frac{1}{\omega B} \left[\cos(\omega \Delta t) - 1 + \frac{1}{2} \omega^2 \Delta t^2 \right] \cdot \mathbf{N} \times (\mathbf{N} \times \mathbf{E}) \end{aligned} \quad (\text{IV-11})$$

Le sens de rotation est donné par le signe de ω . à chaque instant et le rayon de l'orbite R est déterminé par la relation suivante :

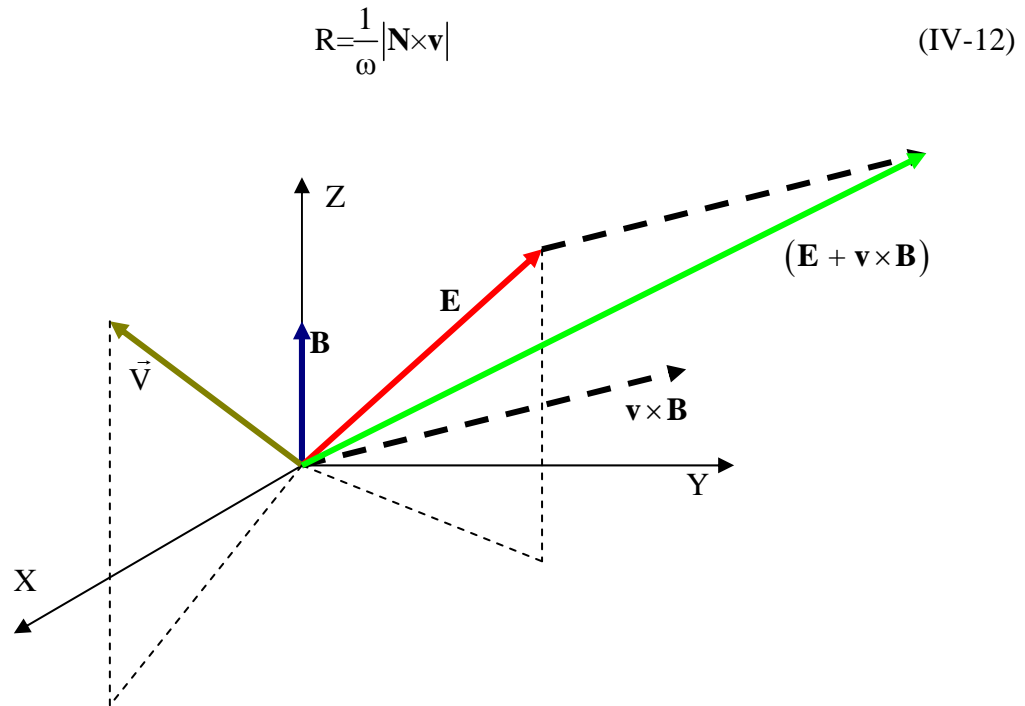


Fig. IV-26 : Direction de la force exercée sur une particule chargée dans un champ électrique et magnétique

Les figures suivantes illustrent quelques exemples de la trajectoire d'un électron dans champ électrique et magnétique.

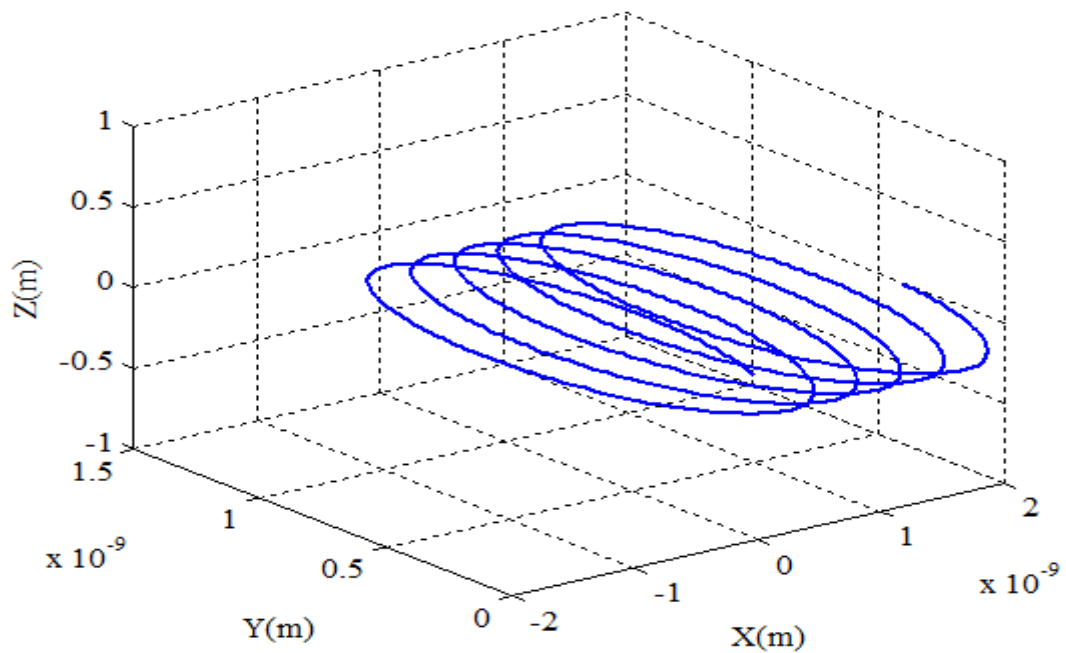


Fig. IV-27 : Trajectoire d'un électron dans un champ électromagnétique [$E = (0, 10 \cos(2\pi t), 0)$ V/m, $B = (0, 0, 1)$ T, et $V_0 = (10^2, 10^2, 0)$ m/s et $r_0 = (0, 0, 0)$], $f = 13.56 \times 10^6$

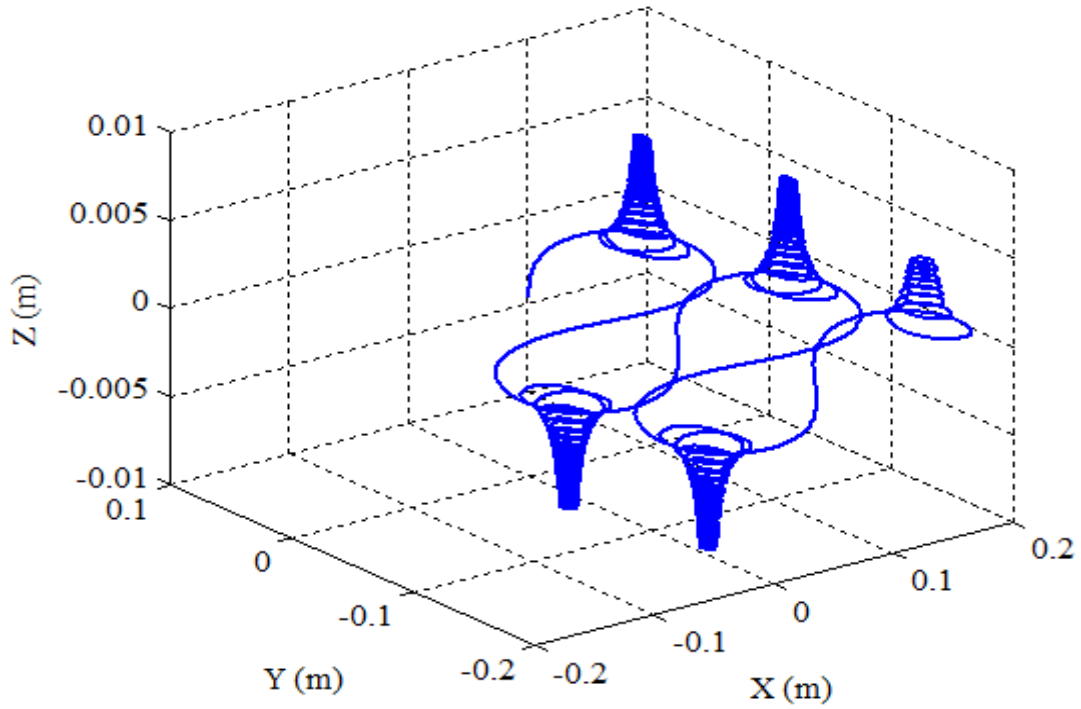


Fig. IV-28 : Trajectoire d'un électron dans un champ électromagnétique [$E = (0, 0, 10$ V/m, $B = (0, 0, -0.2$ Tesla, et $V_0 = (10^6, 10^6, 10^4)$ m/s et $r_0 = (0, 0, 0)$].

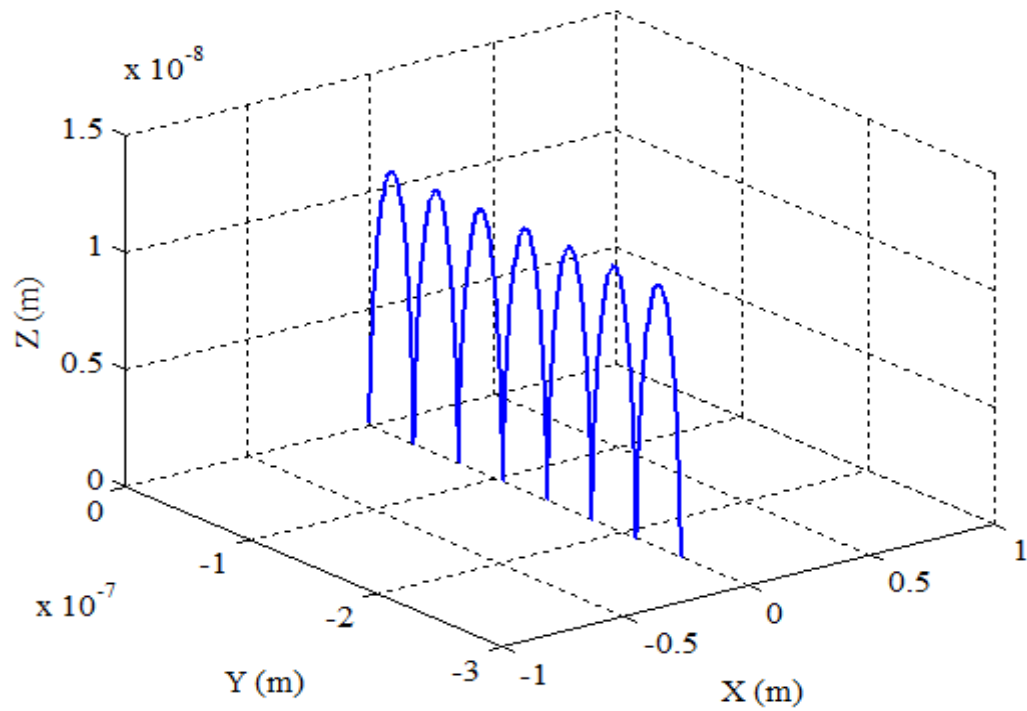


Fig. IV-29 : Trajectoire d'un électron dans un champ électromagnétique [$E = (0, 0, -1000)$ V/m, $B = (1, 0, 0)$ Tesla, et $V_0 = (0, 0, 0)$ m/s et la position initiale $r_0 = (0, 0, 0)$]

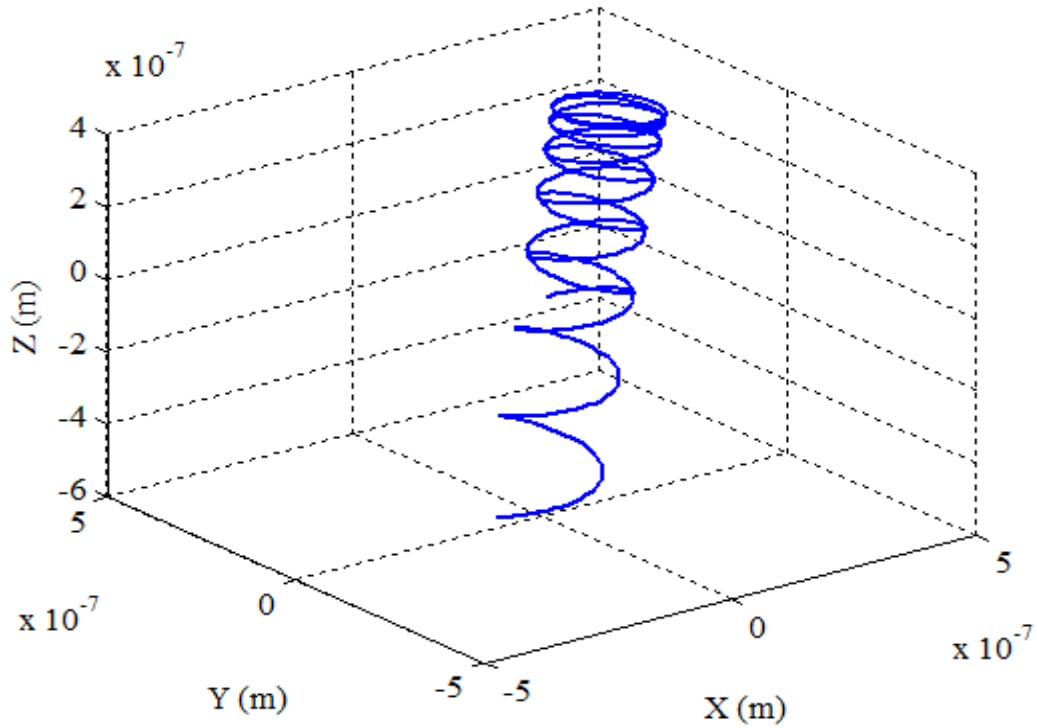


Fig. IV-30 : Trajectoire d'un électron dans un champ électromagnétique [$E = (100, 100, 100)$ V/m, $B = (\sqrt{3}, \sqrt{3}, \sqrt{3})$ T, et $V_0 = (10^4, -10^4, 10^4)$ m/s et $r_0 = (0, 0, 0)$].

IV.4.1 Caractéristiques de la décharge dans le mélange Ar/O₂ pour un champ électrique et un champ magnétique croisés

Dans le cas où le champ électrique est dirigé suivant l'axe z et le champ magnétique est dirigé suivant l'axe y (qui est le cas considéré dans cette thèse) les équations du mouvement en coordonnées cartésiennes deviennent :

$$\begin{pmatrix} v_x(\Delta t) \\ v_y(\Delta t) \\ v_z(\Delta t) \end{pmatrix} = \frac{E}{B} \begin{pmatrix} 1 - \cos \omega \Delta t \\ 0 \\ \sin \omega \Delta t \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \cos \omega \Delta t & 0 & \sin \omega \Delta t \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \omega \Delta t & 0 & \cos \omega \Delta t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_{x0} \\ v_{y0} \\ v_{z0} \end{pmatrix} \quad (\text{IV-12})$$

$$\begin{pmatrix} x(\Delta t) \\ y(\Delta t) \\ z(\Delta t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_0 + \frac{E \Delta t}{B} - \frac{E}{B \omega} \sin \omega \Delta t \\ y_0 \\ z_0 - \frac{E}{B \omega} (\sin \omega \Delta t - 1) \end{pmatrix} + \frac{1}{\omega} \begin{pmatrix} \sin \omega \Delta t & 0 & 1 - \cos \omega \Delta t \\ 0 & \omega \Delta t & 0 \\ \cos \omega \Delta t - 1 & 0 & \sin \omega \Delta t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_{x0} \\ v_{y0} \\ v_{z0} \end{pmatrix} \quad (\text{IV-13})$$

Où v_{x0} , v_{y0} , v_{z0} et x_0 , y_0 , z_0 sont respectivement les composantes de vecteurs vitesse initiale et les composantes de vecteur position initiale.

Les résultats sont obtenus, pour une tension radiofréquence de 200V à 13.56MHz et une pression totale du gaz de 50 mTorr avec un espace inter-électrode de 2.54 cm et pour un mélange composé de 90% d'argon et 10% d'oxygène.

Les caractéristiques de la décharge radiofréquence pour un champ magnétique de 50 Gauss qui sont représentées sur les figures suivantes sont : la variation des densités entre les électrodes, et le champ électrique (figure (IV-31) et figure (IV-32)). Les densités sont très importantes au centre de la décharge en comparaisons avec les densités obtenues sans champ magnétique. Où la densité des ions Ar⁺ atteint une valeur de $1.37 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, la densité des électrons, la densité des ions négatifs O⁻ et la densité des ions positifs d'oxygène O₂⁺ atteint respectivement les valeurs 1.11×10^{10} , 4.78×10^9 et $2.64 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$. L'augmentation des densités peut être expliquée par l'effet du champ magnétique, qui a comme rôle de faire séjourner les électrons plus longtemps dans la décharge électrique, et aussi de les confiner avant qu'ils ne soient collectées, ou qu'ils ne soient recombinent avec les électrodes. Ce phénomène permet de multiplier les espèces chargées que soit par ionisation (production des ions positifs Ar⁺ et O₂⁺) ou par attachement dissociatif (production des ions négatifs O⁻).

Avec l'augmentant de la valeur du champ magnétique, les résultats obtenus montrent que les densités des espèces chargées augmentent d'une manière générale. Mais à partir de 10 Gauss, la densité électronique et la densité des ions Ar⁺ montrent une augmentation significative et rapide (variation non-linéaire [Ko-1]) par rapport la densité de O₂⁺ et la densité de O⁻, ces deux dernières densités commencent de saturer (fig. IV-33). Cela peut être expliqué par l'efficacité du processus de recombinaison entre ces deux espèces. Le flux des ions positifs Ar⁺ présente aussi une augmentation significative à partir de 10 Gauss (fig. IV-34) en raison de l'augmentation de la densité de cette espèce. Cependant, la fonction de distribution en énergie des ions positifs d'argon (Ar⁺) au voisinage de la cathode, ne présente aucun changement entre 0 Gauss et 50 Gauss (fig. IV-35) ce qui est assez attendu car l'effet du champ magnétique est de changer les trajectoires des particules chargées sans apport d'énergie.

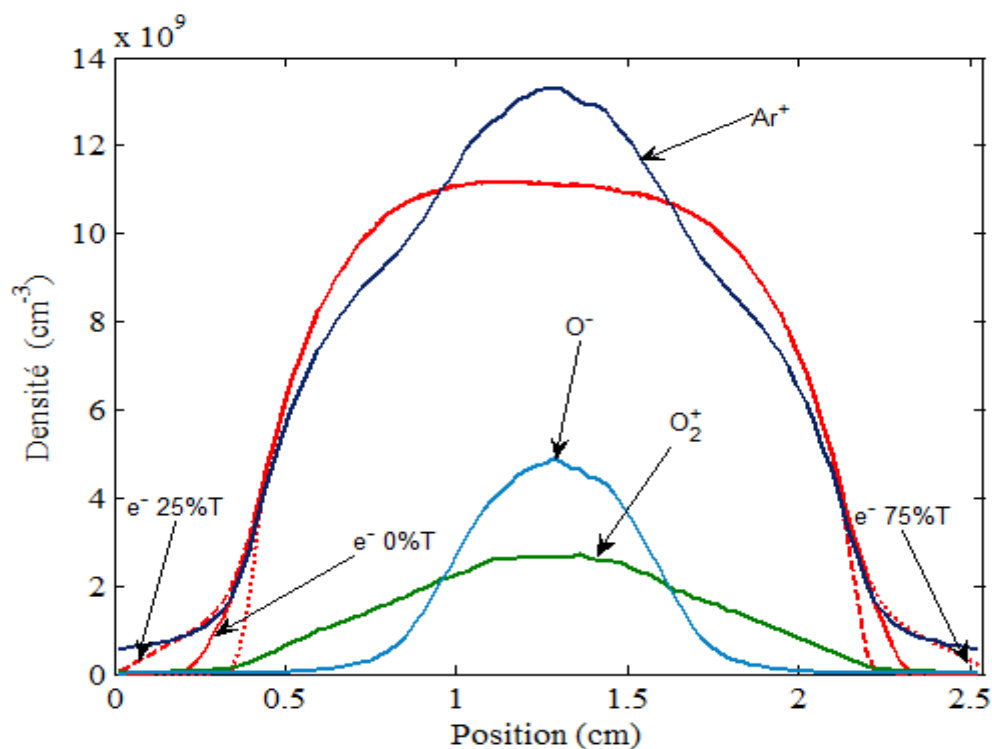


Fig. IV-31 : Variation spatiale des densités des particules chargées pour ($B=50$ G) à différents instants du cycle RF

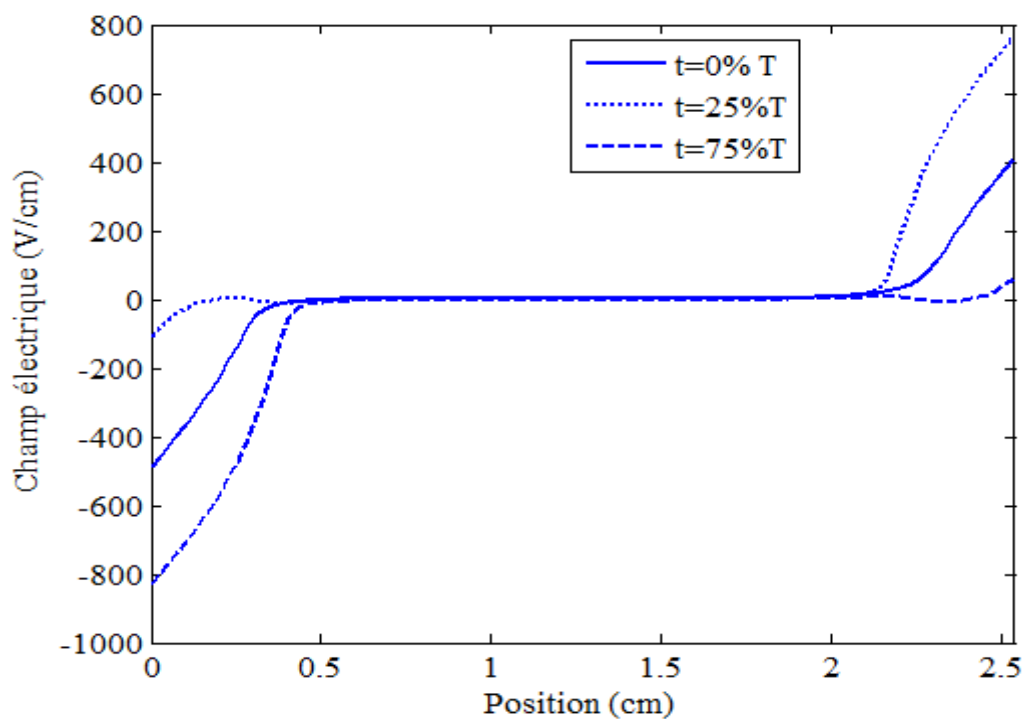


Fig. IV-32 : Variation spatiale de champ électrique pour ($B=50$ G) à différents instants du cycle RF

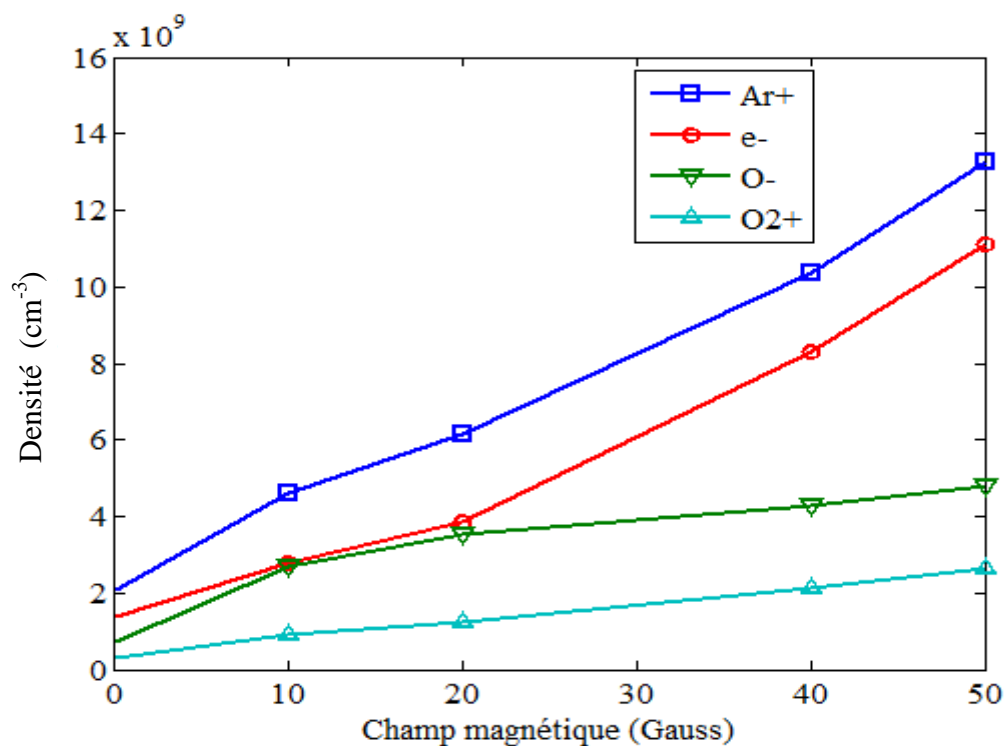


Fig. IV-33 : Variation de la densité des particules chargées au centre de la décharge en fonction du champ magnétique (Gauss)

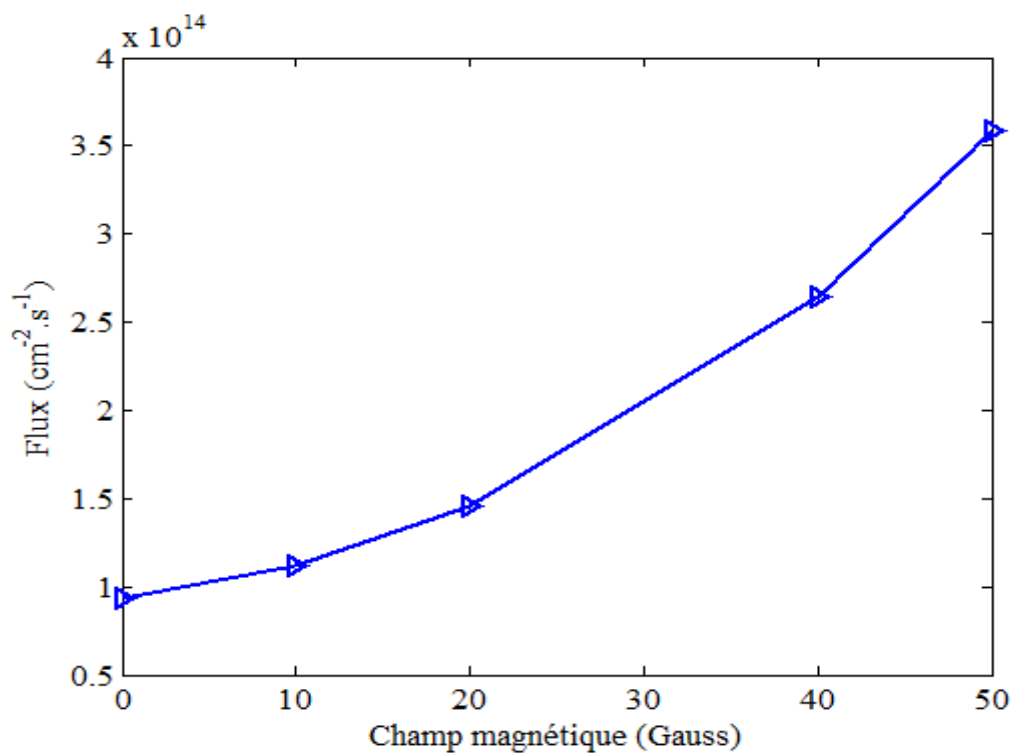


Fig. IV-34 : Variation du flux au voisinage de la cathode des ions Ar⁺ en fonction du champ magnétique (Gauss)

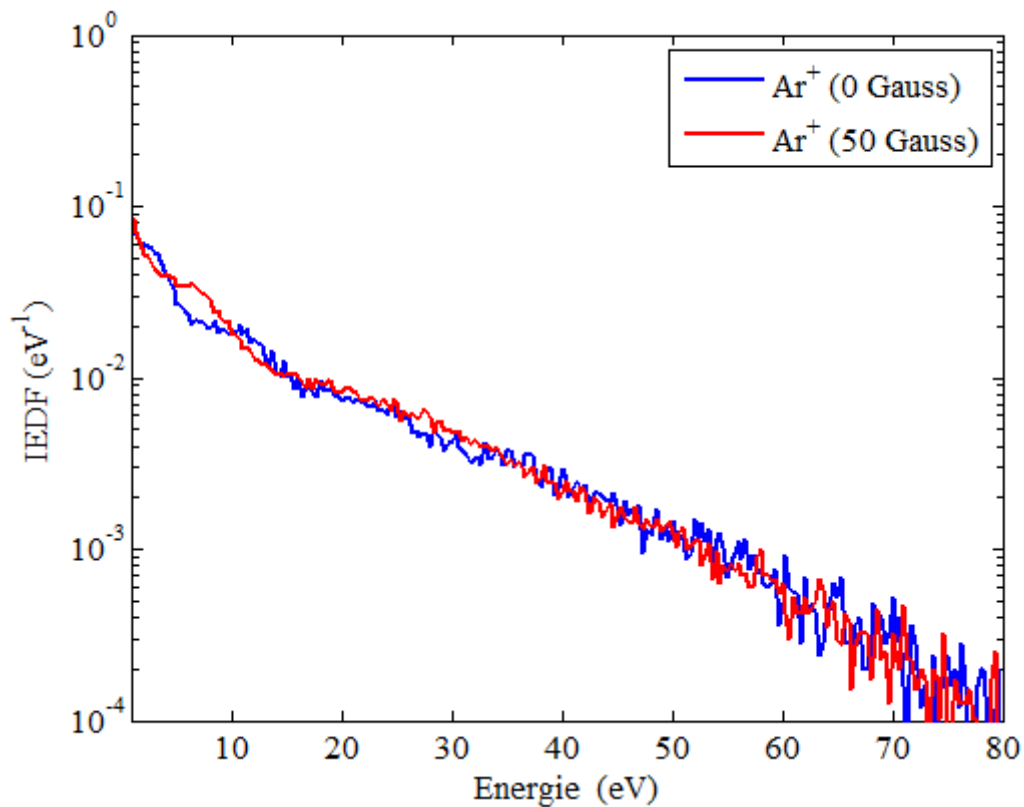


Fig. IV-35 : Fonction de distribution des énergies ioniques au voisinage de la cathode

IV.5 Conclusion

Un modèle particulier basé sur la méthode de Monte Carlo pour le traitement des collisions et tenant compte de la présence d'un champ magnétique DC perpendiculaire au champ électrique RF a été explicité dans ce chapitre pour étudier les caractéristiques électriques et énergétiques dans les décharges RF de type magnétron dans un mélange Ar/O₂. Les espèces chargées du plasma prises en compte sont les électrons, les ions positifs d'argon Ar⁺, les ions positifs d'oxygène (O₂⁺) et les ions négatifs dissociés (O⁻) qui sont, selon la littérature, les espèces chargées les plus influentes dans un mélange de gaz Ar/O₂ à basse pression.

D'abord en l'absence de champ magnétique, les caractéristiques du plasma ont été analysées pour diverses proportions du mélange Ar/O₂ allant de l'Argon pur jusqu'à l'Oxygène pur. On a en particulier montré que l'énergie moyenne des électrons passe par une valeur minimale pour une concentration de 10% d'oxygène. Au dessous d'une concentration de 10% d'oxygène, la majorité des électrons sont dans la partie du corps de

la fonction de distribution de l'énergie. Les électrons deviennent de plus en plus énergétiques avec l'augmentation de la concentration d'oxygène afin de compenser, par des processus d'ionisation, l'augmentation de l'attachement électronique qui a tendance à réchauffer le plasma pour continuer à assurer le maintien la décharge. La variation de l'épaisseur des gaines liée à la présence des ions négatifs jouent également un rôle sur le profil de l'énergie moyenne des électrons en fonction de O₂. On a montré aussi que l'énergie moyenne des ions positifs d'oxygène au voisinage de la cathode dans le cas de l'oxygène pur, est bien plus faible par rapport à celle des ions positifs dans le cas d'argon pur à cause des processus de transfert de charge résonant qui sont plus importants dans l'oxygène que dans l'argon.

En présence de champ magnétique et pour un mélange 90%Ar/10%O₂, la densité des électrons et la densité des ions d'argon (Ar⁺) augmente plus rapidement que les densités des ions O₂⁺ et O⁻ à partir de 10 Gauss. Dans nos conditions de calcul notamment pour une pression de 50 mTorr, il a été en particulier montré que la densité plasma devient 10 fois plus grande en présence d'un champ magnétique de 50 Gauss. De plus, la fonction de distribution des énergies ioniques au voisinage de la cathode pour les ions Ar⁺, ne présente pas de variation significative avec l'augmentation du champ magnétique jusqu'à 50 Gauss.

CONCLUSION GENERALE

Dans cette thèse on a développé un modèle particulaire auto-cohérent et optimisé en se basant sur le libre parcours pour le traitement des collisions aussi bien dans le cas de gaz unitaire que dans le cas de mélange de gaz. Ce modèle particulaire, couplant la méthode de Monte Carlo pour le traitement des collisions et l'équation de Poisson pour le calcul du champ de charge d'espace, est appliqué à la simulation des décharges radiofréquences à basse pression dans le cas de réacteurs symétriques (cas unidimensionnel) et aussi dans le cas de certains réacteurs asymétriques ayant une géométrie cylindrique (cas multidimensionnel). Dans ce second cas où la tension d'auto-polarisation peut être importante, le modèle particulaire tient compte du couplage avec le circuit extérieur à travers d'une capacité de blocage.

Dans le premier chapitre, on a fait quelques rappels sur la décharge électrique et les plasmas froids réactifs hors équilibre thermique et chimique. Il y a en particulier des rappels sur les décharges luminescentes et les décharges radiofréquences et leurs caractéristiques physico-chimiques. Il y a aussi un aperçu sur les différents modèles (cinétique, particulaire, fluide et hybride) pour caractériser les décharges hors équilibre qui nous intéressent. Dans le cas des basses pressions qui sont étudiées dans ce travail où les libres parcours peuvent être proche de la dimension du réacteur, les modèles fluides sont à exclure parce qu'ils ne sont pas capables de rendre compte des déséquilibres importants entre l'action du champ et des collisions et aussi des déséquilibres dus aux variations rapides des grandeurs caractérisant le plasma en particulier dans les gaines. Dans notre cas, les modèles hybrides peuvent être envisagés mais ont été écartés en raison de la complexité de leur mise en place. Le choix s'est donc logiquement porté sur développement d'un modèle de type particulaire plus simple à mettre en place en géométrie multi-dimensionnelle que le modèle cinétique (résolution directe de l'équation de Boltzmann) ou le modèle hybride. Cependant l'inconvénient majeur du modèle particulaire sur les temps de calcul a été contourné en utilisant des techniques d'optimisation.

Le deuxième chapitre est consacré à la description du modèle particulaire développé dans ce travail. Il s'agit en particulier de coupler l'équation de Poisson pour le calcul du champ à la méthode de Monte Carlo pour le traitement des collisions. L'équation de Poisson permet de

calculer la distribution spatio-temporelle du potentiel et de son gradient le champ électrique en considérant l'évolution spatio-temporelle des densités des particules chargées soumises à l'action du champ et l'effet des collisions. Les densités de charge calculées en tout point de l'espace tridimensionnelle sont ensuite recalculées par des techniques d'interpolation appropriées dans les nœuds du maillage où sont déterminés le potentiel et le champ de charge d'espace par résolution de l'équation de Poisson. Les trajectoires des particules chargées sous l'action du champ électrique sont également décrites pour pouvoir effectuer le traitement des collisions par la méthode de Monte Carlo. Les probabilités de collision sont explicitées aussi bien à partir des calculs des temps de vol libre qu'à partir des calculs des libres parcours. Ces derniers ont été optimisés et utilisés dans ce travail parce que la technique basée sur le libre parcours est moins couteuse en temps de calcul d'environ 10%. Dans ce chapitre, les calculs des probabilités de collisions comme la détermination de la nature de la collision (élastique, inélastique ou nulle) et le calcul des vitesses avant et après le choc sont également décrits. A la fin de ce chapitre, les processus élastiques et inélastiques de collision électron/gaz et ion/gaz à considérer dans le modèle particulaire sont passés en revue.

Dans le troisième chapitre, le modèle particulaire développé et explicité dans le chapitre deux est utilisé pour la simulation des caractéristiques électriques et énergétiques des décharges RF à basses pressions pour analyser les variations spatio-temporelles des fonctions de distribution des électrons et des ions ainsi que leurs densités, leurs énergies moyennes, également le potentiel et le champ électriques de charge d'espace dans les gaines et la région plasma. Ce type d'analyse est une contribution à l'optimisation des réacteurs RF utilisés pour la pulvérisation et le dépôt en fonction des divers paramètres opératoires comme la pression, la géométrie, la puissance RF et le champ magnétique appliqués, etc. Les premières analyses effectuées concernent le cas d'une décharge RF dans l'argon pur parce que c'est généralement l'argon qui est le gaz tampon utilisé dans les mélanges Ar/O₂ dans le cas des applications de pulvérisation et dépôt dans les réacteurs magnétron. La seconde raison de l'utilisation de l'argon est motivée par les mesures expérimentales disponibles dans la littérature dans les décharges RF dans l'argon pour valider notre modèle particulaire. On a notamment montré dans le chapitre trois:

-
- La validité des sections efficaces électron-Ar et $\text{Ar}^+\text{-Ar}$, en comparant les coefficients de transport calculés en fonction du champ électrique par une méthode de Monte Carlo adaptée en milieu homogène en utilisant les jeux de sections efficaces sélectionnés à partir de la littérature (électron-Ar) ou calculés ($\text{Ar}^+\text{-Ar}$) et certaines mesures expérimentales déjà disponibles.
 - Le bon choix du critère de convergence de la méthode particulière par rapport à l'évolution temporelle de la densité plasma au centre de la décharge. Dans les conditions de calculs, il faut environ 700 cycles RF pour atteindre le régime permanent.
 - La validité du modèle particulier à l'aide des bons accords avec plusieurs mesures de densités électroniques de la littérature dans le cas de décharges RF dans l'argon
 - L'adaptation du modèle aussi bien au cas des décharges symétriques qu'asymétriques avec un effet, clairement souligné, dû à la présence de la tension d'auto-polarisation qui génère des régions de plus haute densité plasma à proximité des électrodes asymétriques.
 - L'effet d'un paramètre opératoire comme la pression sur les caractéristiques électriques et énergétique des décharges RF symétriques et asymétriques où on voit que la densité plasma croît de façon quasi-proportionnelle à la pression à cause de l'augmentation de la fréquence de collision et que l'épaisseur des gaines est inversement proportionnelle à la pression à cause de l'inertie des ions qui est plus importante lorsque la pression augmente.

Dans le quatrième et dernier chapitre, on a étudié les décharges radiofréquences à basse pression pour des mélanges plasmagènes Argon-Oxygène en absence puis présence d'un champ magnétique DC perpendiculaire au champ électrique RF. Les espèces chargées considérées sont les électrons, les ions positifs d'argon Ar^+ et d'oxygène (O_2^+) ainsi que les ions négatifs de l'oxygène dissociés (O^-) qui sont, selon la littérature, les espèces chargées les plus influentes dans un mélange de gaz Ar/O_2 à basse pression. Les caractéristiques électriques et énergétiques du réacteur RF ont été analysées d'abord en l'absence de champ magnétique en fonction de la pression partielle de O_2 dans les mélanges Ar/O_2 en commençant par l'oxygène pur. On a en particulier montré que l'énergie moyenne des électrons passe par

une valeur minimale pour une concentration de 10% d'oxygène. Pour des concentrations inférieures à 10%, la majorité des électrons sont dans la partie du corps de la fonction de distribution de l'énergie et l'énergie moyenne des électrons commence par décroître en raison de la présence des processus inélastiques (surtout vibrationnels) de l'oxygène qui étaient naturellement inexistant dans l'argon pur. Ensuite au-delà de 10% de O_2 , les électrons deviennent plus en plus énergétiques avec l'augmentation de la concentration d'oxygène en vue de compenser, par des processus d'ionisation, l'augmentation de l'attachement électronique (« heating attachment » parce que faisant disparaître des électrons de faible énergie). Ce type d'attachement a donc tendance à réchauffer les électrons pour continuer à assurer le maintien la décharge. La variation de l'épaisseur des gaines due à la présence des ions négatifs jouent également un rôle sur le profil de l'énergie moyenne des électrons en fonction de l'oxygène. On a montré aussi l'énergie moyenne des ions O_2^+ au voisinage de la cathode dans le cas de l'oxygène pur, est bien plus faible par rapport à celle des ions Ar^+ dans le cas de l'argon pur à cause des processus de transfert de charge résonant qui sont plus importants dans l'oxygène que dans l'argon. En présence de champ magnétique et pour un mélange 90%Ar/10% O_2 , les densités des électrons et des ions Ar^+ augmentent plus rapidement que les densités des ions O_2^+ et O^- à partir de 10 Gauss. Dans nos conditions de calcul en particulier pour une pression de 50 mTorr, on a montré notamment que la densité du plasma, qui plus confiné au centre de la décharge, devient 10 fois plus grande pour un champ magnétique de 50 Gauss par rapport au cas il n'y pas de champ magnétique appliqué. De plus, la fonction de distribution des énergies des ions Ar^+ au voisinage de la cathode, ne présente pas de variation significative en fonction de l'augmentation du champ magnétique jusqu'à au moins 50 Gauss.

En termes de perspectives de ce travail, il est intéressant d'envisager de coupler au code de particulaire optimisé qui a été développé la prise en compte des :

- des mécanismes de pulvérisation de la cible céramique en fonction des distributions en énergie des ions arrivant sur la cible

-
- des processus de formation des précurseurs de dépôt dans la phase gaz en fonction des paramètres opératoires de la décharge RF comme le champ électromagnétique, la composition gazeuse plasmagène, la géométrie du réacteur, etc.
 - des processus de croissance des couches sur le substrat à partir des espèces réactives arrivant sur la surface en considérant les principaux processus gaz/surface comme la recombinaison, la chimisorption, la physisorption, etc.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

- [Al-1] A. Alkaa, “*Etude des fonctions de distribution des électrons dans les plasmas froids composés de mélanges de gaz rares avec des vapeurs métalliques ou des gaz électronégatifs*”, thèse université Paul Sabatier, 1991.
- [Ab-1] A. A. Abrahamson, “*Born-Mayer-Type interatomic potential for neutral ground gaseous-state atoms with $Z=2$ to $Z=105$* ”, *Phys. Rev.* 178 (1), 76, 1969.
- [Ag-1] R. d’Agostino, P. Favia, Y. Kawai, H. Ikegami, N. Sato, F. Arefi-Khonsari, “*Advanced Plasma Technology*”,
- [Ba-1] P. Banks, “*Collision frequencies and energy transfer: ions*”, *Planet. Space Sci.* 14, 1105, 1966.
- [Be-1] D. Benyoucef, M. Yousfi, B. Belmadani, A. Settaouti, “*PIC MC Using Free Path for the Simulation of Low Pressure RF Discharge in Argon*”, *IEEE Trans. on Plasma Science*, 38, 4, 902, 2010.
- [Be-2] D. Benyoucef, M. Yousfi, B. Belmadani, “*RF discharge characteristics from particle model based on two optimized Monte Carlo methods for collision treatment*”, ICPIG Cancun 13-18 July, 2009.
- [Be-3] D. Benyoucef, M. Yousfi, B. Belmadani, “*Self Consistent Particle modeling of RF Discharge in Ar/O₂ Mixtures: Effects of Crossed Electric and Magnetic Fields and Partial Pressure*”, *J. Appl. Phys.*, 109, 8, 2011.
- [Bi-1] C. K. Birdsall, “*Particle-in-cell charged-particles simulations, plus Monte Carlo collisions with neutral atoms, PIC-MCC*”, *IEEE Trans. Plas. Sci.*, 19, 65, 1991.
- [Bl-1] P. Bletzinger and A. Garscadden, “*IEEE Conference on Plasma Science*”, Williamsburg, VA, June 3–5, 1991.
- [Br-1] B. Brunetti, G. Liuti, E. Luzzati, F. Pirani, F. J. Vecchiocattivi, “*Study of the interactions of atomic and molecular oxygen with O₂ and N₂ by scattering data*, *J. Chem. Phys.* 74, 6734, 1981.

- [Bu-1] D.Busso, "Influence des modes d'alimentation et de gestion des réseaux d'éclairage sur la performance et la fiabilité des sources de lumière", Thèse, université Paul Sabatier, 2004.
- [Ca-1] R.J. Carman, "A simulation of electron motion in the cathode sheath region of a glow discharge in argon", *J. Phys. D : Appl. Phys.* 22, 55, 1989.
- [Ch-1] B. N. Chapman, 'Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching', New York, 1980.
- [Ch-2] H. Chalabi, "Conception et réalisation d'une plate-forme multi-capteur de gaz conductimétriques vers le nez électronique intégré", These, Université Paul Gezanne, 2007.
- [Cr-1] W. H. Cramer, "Elastic and inelastic scattering of low-velocity ions: Ne^+ in Ar, Ar^+ in Ne, and Ar^+ in Ar", *J. Chem. Phys.* 30 (3), 641, 1959.
- [De-1] J. L. Delcroix et A. Bers, 'physique des plasmas', Tome 1, Paris, 1994.
- [De-2] F.J. DeHeer, R.H. Hansen et W. Van_der_Kaay, "Total cross sections for electrons scattering by Ne, Ar, Kr and Xe", *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* 12 (6), 979, 1979.
- [Me-3] J.M MEXMAIN, "Coefficients de transport dans un plasma à deux températures: application au mélange argon-oxygène", thèse de 3^{ème} cycle, Limoges, 1983.
- [Dr-1] M. J. Druyvesteyn and F. M. Penning, 'The Mechanism of Electrical Discharges in Gases of Low Pressure', *Rev. Mod. Phys.*, 12(2), 87, 1940.
- [Du-1] T. H. Dunning, J. J. Hag, "Low - lying electronic states of the rare gas oxides", *J. Chem. Phys.* 66, 3767, 1977.
- [Eg-1] E. Eggarter, "Comprehensive optical and collision data for radiation action. II. Ar", *J. Chem. Phys.* 62 (3), 833, 1975.
- [El-1] H.W. Ellis *et al.*, "Transport properties of gaseous ions over a wide energy range. Part I", *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 17, 177, 1976.

- [Fe-1] C. M. Ferreira and J. Loueiro, 'Electron energy distributions and excitation rates in high-frequency argon discharges' *J. Phys. D*, 16, 12, 2471, 1983.
- [Go-1] W. J. Goedheer, P. M. Meijer, J. Bezemer, J. D. P. Passchier and W. G. J. H. M. van Sark, "Frequency effects in capacitively coupled radio-frequency glow discharge: A Comparison between a 2-D fluid model and experiments," *IEEE Trans. Plasma Science*, 23, 4, 644, 1995.
- [Go-2] M. J. Goeckner, J. A. Goree et T. E. Sheridan, "Monte Carlo simulation of ions in a magnetron plasma", *IEEE Transactions on Plasma Science* 19 (2), 301, 1991.
- [Gr-1] M. Grynski, "Classical theory of atomic collisions. I. Theory of inelastic collisions", *Phys. Rev.*, 138, A336, 1965.
- [Gr-2] D.B. Graves, K.F. Jonsen, "A continuum model of dc and RF discharges," *IEEE Trans. Plas. Sci.*, PS-14, 78, 1986.
- [Gu-1] J.T. Gudmundsson, I. G. Kouznetsov, K. K. Patel et M. A. Lieberman, "Electronegativity of low-pressure high-density oxygen discharges," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 34, 1100, 2001.
- [Ha-1] J.B. Hastel et M. A. D. Phill, "Physics of Atomic collision", second edition, Ed., Butterworths, London, 1972.
- [He-1] J. Herec, J. Sielanko, Z. Wronski, "Monte Carlo simulation of the concentration distribution of sputtered cathode material in glow discharge plasma," *vacuum*, 63, 507, 2001.
- [He-2] A. Hennad, "Cinétique des ions dans les gaz moléculaires par simulations de Monte Carlo classique et optimisée: détermination des données de base dans l'air", Thèse de l'université de Toulouse, 19996.
- [He-3] R. Hegerberg, M. T. Elford et H. R. Skullerud, "The cross section for symmetric charge exchange of Ne^+ in Ne and Ar^+ in Ar at low energies", *J. Phys. B* 15, 797, 1982.

- [Ho-1] Mike Hopkins, “*Langmuir probe measurements in the gaseous electronics conference RF reference cell*” *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 100, 415, 1995.
- [Hu-1] S. R. Hunter and L. G. Christophorou, *J. Chem. Phys.* 80, 6150, 1984.
- [It-1] T. Itoh, T. Musha, “*Monte Carlo calculations of motion of electrons in helium,*” *J. Phys. soc. Jpn.*, 15, 9, 1675, 1960.
- [Jo-1] A.M. Pointu, J. Perrin, J. Jolly, “*Plasmas froids de décharge, Applications et diagnostic*”, D 2 835, Techniques de l’Ingénieur, traité Génie électrique.
- [Ko-1] Konstantin G. Kostov and Joaquim J. Barroso, “*Numerical Simulation of Magnetic-Field-Enhanced Plasma Immersion Ion Implantation in Cylindrical Geometry,*” *IEEE Trans. Plas. Sci.* 34 (4), 1127, 2006.
- [Kr-1] A.A. Kruithof, “*Townsend ionisation coefficient for neon, argon, krypton and xenon*”, *Physica*, 7, 519, 1940.
- [Le-1] S. H. Lee, F. Iza, and J. K. Lee,” *Particle-in-cell Monte Carlo and fluid simulations of argon-oxygen plasma: Comparisons with experiments and validations*”, *Physics of Plasmas*, 13, 057102 (1-9), 2006.
- [Li-1] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, “*Principles of plasma discharges and materials processing*”, Second edition, New York: Wiley, 1994.
- [Lo-1] L. B. Loeb, ‘*Electrical breakdown of gases with steady or direct current impulse Potentials*’, *Encyclopedia of Physics*, Berlin, 1956.
- [Lu-1] E. LUZZATI, F. PIRANI, F. VECCHIOCATTIVI, “*Absolute total elastic cross sections for O₂-rare gases scattering*”, *Mol. Phys.*, 34, 1279, 1977.
- [Lu-1] T. Pérer Luna,” *Modélisation et diagnostics d’un propulseur à effet Hall*”, Université Paul Sabatier, 2008.
- [Ma-1] G. Marsaglia and A. Zaman “*A New Class of Random Number Generators,*” *Annals of Applied Probability*, 3, 462, 1991.

- [Ma-2] Matsumoto, M. and Nishimura, T. "*Mersenne Twister: A 623-Dimensionally Equidistributed Uniform Pseudorandom Number Generator*," *ACM Transactions on Modeling and Computer Simulation*, 3, 8(1), 1998.
- [Ma-3] Mason E A, O'Hara H and Smith F J. "*Mobilities of polyatomic ions in gases: core model* 1972 *J. Phys. B: Atom Molec. Phys.* 5, 75, 1972
- [Me-1] J. M. Meek and J. D. Craggs, '*Electrical breakdown of gases*', Oxford, 1953.
- [Me-2] J. M. Meek and J. D. Craggs, '*Gas discharge physics*', Berlin, 1991.
- [Me-3] P. M. Meijer, '*The electron dynamics in RF discharges*', Ph.D. thesis, Utrecht University, 1991,
- [Mi-1] H.B. Milloy, R.W. Crompton, J. Rees et A.G. Robertson, "*The momentum transfer crosssection for electrons in argon in the energy range 0-4 eV*", *Aust. J. Phys.* 30, 61-72 (1977).
- [Mo-1] P. Morse,' '*Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels*'', *Phys. Rev.*, 34,57, 1929.
- [Mo-2] T. F. Moran, M. R. Flannery, and P. C. Cosby,' '*Molecular charge transfer. II. Experimental and theoretical investigation of the role of incident - ion vibrational states in $O_2^+ - O_2$ and $NO^+ - NO$ collisions*'', *J. Chem. Phys.* 61 , 1261, 1974.
- [Na-1] K Nanbu, K Mitsui and S Kondo, '*Self-consistent particle modelling of dc magnetron discharges of an O₂/Ar mixture* ', *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33, 2274, 2000.
- [Ne-1] D Nelson, M Benhenni, M Yousfi and O Eichwald, '*Basic data of polyatomic ion-molecule systems for flue gas discharge modelling* ', *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34, 3247, 2001.
- [Ne-2] E.Neyts, M.Yan, A.Bogaerts , R.Gijbels, '*PIC-MC simulation of an RF capacitively coupled Ar/H₂ discharge*'', *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 202, 300, 2003.

- [Ng-1] T. Nguyen-tran, “ *synthèse et contrôle de la taille de nano cristaux de silicium par plasma froid- application dans les domaines de l’optoélectronique et la nanoélectronique* ”, Thèse, Ecole polytechnique, 2008
- [Ni-1] T.E. Nitschke, D.B. Graves, “ *A comparaison of particle in cell and fluid model simulation of low pressure radio frequency discharges*”, *J. Appl. Phys.* 76(10), 5646, 1994.
- [No-1] N. Nakano, N. Shimura, Z. Lj. Petrovid, and T. Makabc, “Simulations of rf glow discharges in SF₆ by the relaxation continuum model: Physical structure and function of the narrow-gap reactive-ion etcher”, *Phys. Rev. E* 49, 4455, 1994.
- [Bl-1] P. Bletzinger and A. Garscadden, “*IEEE Conference on Plasma Science*”, Williamsburg, VA, June 3–5, 1991.
- [Ov-1] Lawrence J. Overzet, “*Microwave Diagnostic Results from the Gaseous Electronics Conference RF Reference Cell*”, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 100, 401, 1995.
- [Pa-1] Park, S.K. and Miller, K.W. "Random Number Generators: Good Ones Are Hard to Find," *Communications of the ACM*, 31(10), 1192, 1988.
- [Pa-2] J.M. PARSON, J. M., SISK, P. E., LEE, Y. T., “ *Intermolecular Potentials from crossed - Beam Differential Elastic Scattering Measurements. IV. Ar+Ar* ”, *J. Chem. Phys.*, 56,1511, 1972.
- [Pe-1] L.R. Peterson et J.E. Allen, “*Electron impact cross sections for argon*”, *J. Chem. Phys.* 56 (12), 6068, 1972.
- [Ph-1] A.V.Phelps.and Z.L.Petrovic, “ *Cold-cathode discharge and breakdown in argon: surface and gas phase production of secondary electron,*” *Plasma Sources Sci. Techn.*, 33, 4752, 1994.
- [Ph-2] A. V. Phelps, “*The application of scattering cross sections to ion flux models in discharge sheath*”, *J. Appl. Phys.* 76 (2), 747, 1994.
- [Po-1] I. Popescu Iovitsu et N. Ionescu-Pallas, “*Resonant charge exchange and the kinetics of ions*”, *Sov. Phys. - Tech. Phys.* 4, 781, 1960.

- [Po-2] A.M. POINTU J. PERRIN, J. JOLLY, " Plasmas froids de décharge-Application et diagnostic", D2835, 10 nov. 1997.
- [Pr-1] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky et W. T. Vetterling, "*Numerical Recipes Cambridge University Press*", Cambridge, 1986.
- [Ra-1] K. Radouane, B. Despax, M. Yousfi, J. P. Couderc, E. Klusmann, H. Meyer, R. Schulz, and J. Schulze, " *Two-dimensional electrical modeling of asymmetric radio-frequency discharges for geometry effect analysis: comparison with experiments,*" *J. App. Phys.*, 90, 9, 4346, 2001.
- [Ra-2] D. Rapp et P. Englander-Golden, " *Total cross sections for ionization and attachment in gases by electron impact I. Positive ionization*", *J. Chem. Phys.* 43 (5), 1464, 1965.
- [Ri-1] A. D. Richards, B. E. Thompson and H. H. Sawin, " *Continuum modeling of argon radio frequency glow discharge*", *Appl. Phys. Lett.*, 492, 1987.
- [Sa-1] A. Salabas, ' *Fluid model for charged particle transport in capacitively coupled radio-frequency discharges*', thèse de l'université de technologie de Lisbonne, 2003.
- [Sa-2] Y. Sakai, H. Tagashira et S. Sakamoto, " *The development of electron avalanches in argon at high E/N values: I. Monte Carlo simulation*", *J. Appl. Phys.*, 10, 1035, 1977.
- [Sa-3] S. Sakabe et Y. Izawa, " *Simple formula for the cross sections of resonant charge transfer between atoms and their positive ions at low impact velocity*", *Phys. Rev. A* 45 (3), 2086, 1992.
- [Sh-1] J. Shohet, ' *The plasma state*', Academic press, New York, 1971.
- [Sh-2] M. Shibata, N. Nakano, and T. Makabe, " *O₂ rf discharge structure in parallel plates reactor at 13.56 MHz for material processing*", *J. Appl. Phys.* , 77 (12), 1995.
- [Sk-1] H.R. Skullerud, " *The stochastic computer simulation of ion motion in gas subjected to constant electric field,*" *J. Appl. Phys.*, D2, 1567, 1968.
- [So-1] T. J. Sommerer and M. J. Kushner, " *Numerical investigation on the kinetics and chemistry of rf glow discharge plasmas sustained in He, N₂, O₂, He/N₂/O₂,*

- He/CF₄/O₂, and SiH₄/NH₃ using a Monte Carlo-fluid hybrid model*", *J. Appl. Phys.*, 1654, 71, 1992.
- [Sz-1] B. Szabolcs, " *Development of mercury-free dielectric discharge light sources*", These, 2009.
- [To-1] J. S. Townsend, ' *Electricity in Gases*', Clarendon Press, Oxford, 1915.
- [Tr-1] H.W. Trombley, F.L. Terry, M.E. Elta, " *A self-Consistent particle model for the simulation of RF Glow discharges*", *IEEE, Trans. Plas. Sci.* 19(2), 158, 1991.
- [Va-1] V. Vahedi and M. Surenda, " *A Monte Carlo collision model for the particle-in-cell method: Application to argon and oxygen discharge*," *Comput. Phys. Commun.*, 87, 1,2, 179, 1995.
- [Va-2] V. Vahedi, C. K. Birdsall, M. A. Lieberman, G. DiPeso, and T. D. Rognlien, " *Verification of frequency scaling laws for capacitive radio - frequency discharges using two - dimensional simulations*, *Phys. Fluids* , 5, 7, 2719, 1993.
- [Ve-1] M. H. L. van der Velden, W. J. M. Brok, J. J. A. M. van der Mullen, W. J. Goedheer, and V. Banine, " *Particle-in-cell Monte Carlo simulations of an extreme ultraviolet radiation driven plasma*," *Phys. Rev.*, E 73, N. 036406 , 2006.
- [Yo-1] M. Yousfi, A. Hennad and A. Alkaa, " *Monte Carlo simulation of electron swarms at low reduced electric fields*," *Phys. Rev.*, E, 49, 4, 3264, 1994.
- [Yo-2] M. Yousfi, A. Hennad, O. Eichwald, " *Improved Monte Carlo method for ion transport in ion-molecule asymmetric systems at high electric fields*, *J. Appl. Phys.*, 84, 107, 1998.
- [Yo-3] S. Yonemura et K. Nanbu," *Self-Consistent Particle-in-Cell/Monte Carlo Simulation of RF Magnetron Discharges of Oxygen/Argon Mixture: Effects of Partial Pressure Ratio*", *IEEE, Trans. Plas. Sci.*, 31, 4, 479, 2003.
- [Yu-1] Yukikazu Itikawa, " *Cross Sections for Electron Collisions with Oxygen Molecules*", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 38, No. 1, 1-20, 2009.